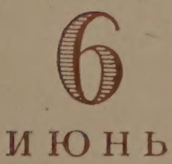
# ИЗВЕСТИЯ
# АКАДЕМИИ НАУК СССР

## ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК






ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1960

**Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47**
**Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР**
**Телефон В 7-00-13, доб. 15**

**Технический редактор** ***Т. А. Михайлова***

Т-06690 Подписано к печати 17/VI-1960 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $5^3/_4$
Печ. л. 15,75+1 вкл. Уч.-изд. л. 17,6 Тираж 3260 Заказ 3226

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Т. А. ДОБРЫНИНА*

# ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ ПРИ 30,5° ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $LiOH—H_2O_2—H_2O$ И ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТА ПЕРЕКИСИ ЛИТИЯ

Изучение растворимости тройной системы $LiOH—H_2O_2—H_2O$ при температурах 10, 0, —10 и —21°, с определением состава твердых фаз по методу «остатков», позволило установить существование пергидратов перекиси лития состава $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ [1]. Гидратные формы перекиси лития в этих условия обнаружены не были. Исследования пергидратов перекиси лития показали, что эти соединения мало устойчивы и легко теряют кристаллизационную перекись водорода при нагревании [2] и в вакууме, в условиях комнатной [3] и несколько повышенных температур [4]. Действительно, при повышении температуры области существования пергидратов перекиси лития в системе $LiOH—H_2O_2—H_2O$ уменьшаются в соответствии с термической стойкостью этих соединений [1]. Поэтому при повышенных температурах в системе $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ возможно было ожидать образования в качестве твердых фаз либо перекиси лития, либо ее гидратных форм. С этой целью было проведено изучение изотермы растворимости при 30,5°.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение растворимости в системе $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ при температуре 30,5° проводилось в водяном термостате с контактным термометром, регулируемым ртутным реле при точности термостатирования ±0,2°. При отборе пробы сосуд для отбора пробы также помещался в термостат. Отбор пробы и анализы жидкой фазы и «остатка» на содержание активного кислорода и окиси лития производились по методикам, применявшимся нами при изучении системы $LiOH—H_2O_2—H_2O$ при низких температурах [1]. Состав образующихся в системе твердых фаз определялся по методу «остатков». Предварительно графическим методом по постоянному содержанию активного кислорода в жидкой фазе, при наличии равновесной твердой фазы определенного состава, определялось время, требуемое для установления равновесного состояния в системе. При 30,5° оно составляло 1—1,5 часа.

Данные растворимости в системе $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ при 30,5° приведены в табл. 1 и графически представлены на треугольной диаграмме фиг. 1, а также в системе прямоугольных координат (фиг. 2). Растворимость $LiOH \cdot H_2O$ при 30,5° составляет 6,83% $Li_2O$ или 10,95% $LiOH$.

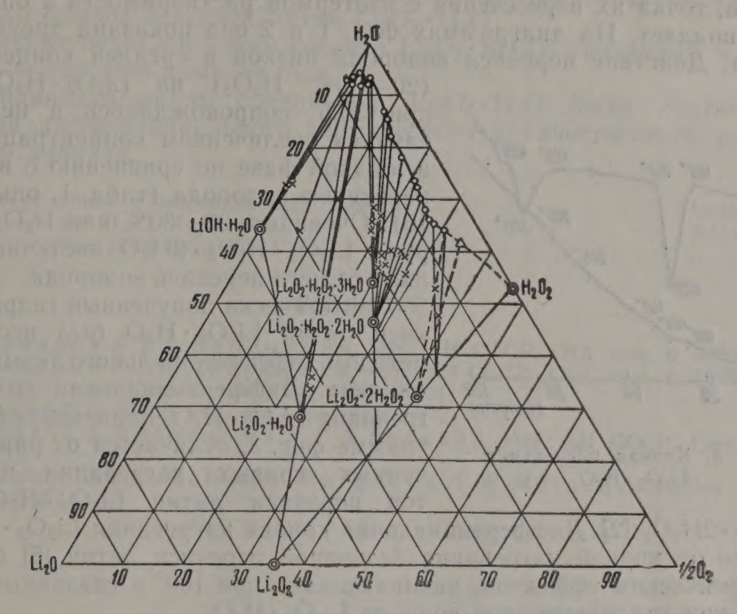
В системе $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ при 30,5° было установлено существование следующих твердых фаз: $LiOH \cdot H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Твердая фаза $LiOH \cdot H_2O$ существует при 30,5° в интервале концентраций перекиси водорода в жидкой фазе от 0 до 1,63% (0 — 0,77% активного кислоро-

Таблица 1

**Данные растворимости в системе LiOH — $H_2O_2$—$H_2O$ при 30,5°**

| Номер | | Конц. $H_2O_2$ в вес. % | | Состав жидкой фазы в вес. % | | | | Состав твердого остатка в вес. % | | | Твердые фазы | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| по пор. | опыта | $H_2O_2$ | $O_2$ | акт. $O_2$ | $H_2O_2$ | $Li_2O$ | $H_2O$ | акт. $O_2$ | $Li_2O$ | $H_2O$ | | |
| 1 | 10 | 1,60 | 0,75 | 0,55 | 1,17 | 6,49 | 92,96 | 0,13 | 28,06 | 71,81 | $LiOH \cdot H_2O$ | Исходные продукты $LiOH \cdot H_2O + H_2O_2$ |
| 2 | 9 | 2,51 | 1,18 | 0,99 | 2,10 | 6,75 | 92,26 | 0,45 | 27,19 | 72,36 | $LiOH \cdot H_2O$ | То же |
| 3 | 8 | 5,81 | 2,73 | 0,77 | 1,63 | 5,34 | 93,89 | 6,77 | 29,73 | 63,50 | $LiOH \cdot H_2O + Li_2O_2 \cdot H_2O$ | » |
| 4 | 3 | 8,46 | 3,98 | 1,17 | 2,49 | 4,19 | 94,64 | 24,01 | 42,77 | 33,22 | $Li_2O_2 \cdot H_2O$ | » |
| 5 | 4 | 13,66 | 6,42 | 2,90 | 6,17 | 5,80 | 91,30 | 23,09 | 41,21 | 35,70 | $Li_2O_2 \cdot H_2O$ | » |
| 6 | 7 | 28,11 | 13,21 | 3,47 | 7,38 | 3,29 | 93,24 | 17,68 | 16,53 | 65,79 | $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 . 3H_2O$ | » |
| 7 | 2 | 22,57 | 10,61 | 3,76 | 7,99 | 4,53 | 91,71 | 16,67 | 15,05 | 68,28 | То же | |
| 8 | 12 | 34,15 | 16,05 | 9,02 | 19,18 | 4,36 | 86,62 | 18,26 | 17,67 | 64,07 | » | |
| 9 | 11 | 39,47 | 18,55 | 10,17 | 21,62 | 4,36 | 85,47 | 18,54 | 14,41 | 67,05 | » | |
| 10 | 1 | 44,26 | 20,80 | 10,42 | 22,15 | 4,35 | 85,23 | 23,08 | 19,63 | 57,29 | » | |
| 11 | 16 | 22,13 | 10,40 | 12,72 | 27,04 | 5,59 | 81,64 | 22,29 | 18,89 | 58,82 | $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O + Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ | $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O + H_2O_2$ |
| 12 | 15 | 30,17 | 14,18 | 16,38 | 34,82 | 5,56 | 78,06 | 23,55 | 18,34 | 58,11 | $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ | То же |
| 13 | 5 | 59,84 | 28,12 | 21,19 | 45,05 | 5,51 | 73,30 | 23,82 | 15,98 | 60,20 | То же | $LiOH \cdot H_2O + H_2O_2$ |
| 14 | 14 | 49,84 | 23,42 | 21,61 | 45,94 | 6,06 | 72,33 | 25,54 | 19,62 | 54,84 | » | $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O + H_2O_2$ |
| 15 | 21 | 53,01 | 24,91 | 24,38 | 51,83 | 6,25 | 69,37 | 25,67 | 14,24 | 60,09 | » | То же |
| 16 | 17 | 60,44 | 28,41 | 25,29 | 53,77 | 6,79 | 67,92 | 26,29 | 14,65 | 59,06 | » | » |
| 17 | 19 | 65,40 | 30,74 | 27,45 | 58,36 | 6,96 | 65,59 | 28,30 | 16,02 | 55,68 | » | » |
| 18 | 18 | 70,14 | 32,97 | 27,99 | 59,51 | 6,72 | 65,29 | 34,28 | 12,69 | 53,03 | $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ | » |
| 19 | 20 | 75,10 | 35,30 | 30,37 | 64,57 | 5,77 | 63,86 | 37,84 | 14,79 | 47,34 | $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ | » |

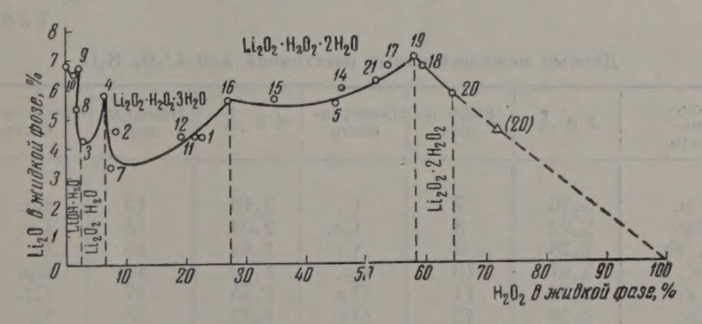
да). В области низких концентраций $H_2O_2$ в жидкой фазе при 30,5° наблюдалось образование новой твердой фазы типа гидрата $Li_2O_2 \cdot H_2O$, не существовавшей в системе $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ при температурах —21, —10, 0 и 10° [1]. Твердая фаза $Li_2O_2 \cdot H_2O$ существует в узком интервале концентрации перекиси водорода в жидкой фазе от 1,63 до




Фиг. 1. Изотерма 30,5° системы $LiOH—H_2O_2—H_2O$

6,17% (или 0,77—2,90% акт. $O_2$), однако на диаграмме (фиг. 2) ей отвечает определенная, отчетливо выраженная ветвь кривой растворимости.

Твердая фаза $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ занимает при 30,5° области в 28,65% $H_2O_2$ (от 6,17 до 34,82% $H_2O_2$), твердая фаза $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$—

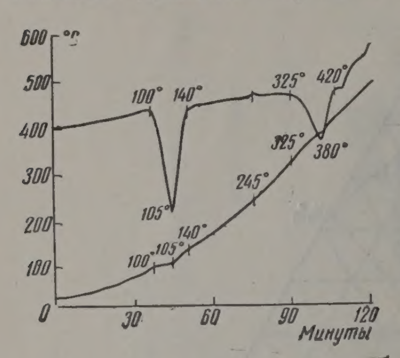



Фиг. 2. Изотерма 30,5° системы $LiOH—H_2O_2—H_2O$

24,69% (от 34,82 до 59, 51% $H_2O_2$). При действии $H_2O_2$ концентрацией 70 и 75% на $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ в системе наблюдалось образование дипергидрата перекиси лития $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, который существует в системе при содержании $H_2O_2$ в жидкой фазе от 59,51 до 61,57%. Предел изучения растворимости в системе $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ при 30,5° лежит при 64,57% $H_2O_2$ (или 30,37% акт. $O_2$) в жидкой фазе.

Действие перекиси водорода, концентрация которой превышала 75%, на $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при 30,5° протекало с сильным разогреванием и

в ряде случаев с выбрасыванием реакционной смеси из сосуда. В области высоких концентраций перекиси водорода наблюдалось сильное разложение жидкой фазы и смещение лучей «остатков» вправо от фигуративной точки $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Предполагаемый ход лучей в этой области (опыты 18 и 20) показан на диаграмме фиг. 1 пунктирными линиями; точка их пересечения с изотермой растворимости в опытах 18 и 20 совпадает. На диаграммах фиг. 1 и 2 она показана треугольным значком. Действие перекиси водорода низкой и средней концентрации (20—30% $H_2O_2$) на $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при 30,5° сопровождалось в некоторых случаях увеличением концентрации $H_2O_2$ в жидкой фазе по сравнению с исходной перекисью водорода (табл. 1, опыты 15 и 16). Очевидно, 20—30%-ная $H_2O_2$, реагируя с $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, частично отщепляла от него перекись водорода.




Фиг. 3. Кривая нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O$

Синтетически полученный гидрат перекиси лития $Li_2O_2 \cdot H_2O$ был исследован методом дифференциального термического анализа. Дифференциальная кривая нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O$, приведенная на диаграмме фиг. 3, отличается от ранее полученных кривых нагревания пергидратов перекиси лития $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ и $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ [2]. Дифференциальная кривая нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O$ отличается от кривой нагревания безводной перекиси лития [5] большим эндотермическим эффектом, начинающимся при 100° и связанным с удалением кристаллизационной воды из $Li_2O_2 \cdot H_2O$.

Исследование распада $Li_2O_2 \cdot H_2O$ показало, что моногидрат перекиси лития при нагревании до 100° теряет воду и дает безводную $Li_2O_2$. Эндотермический эффект, начинающийся при 325°, отвечает разложению $Li_2O_2$ [5]. Полиморфное превращение $Li_2O_2$ при 225—235° на кривой нагревания $Li_2O_2 \cdot H_2O$ выражено слабо. Индивидуальность соединения $Li_2O_2 \cdot H_2O$ была также подтверждена качественным рентгенофазовым

Таблица 2

**Данные межплоскостных расстояний для $Li_2O_2 \cdot H_2O$**

| Номер по пор. | Интенсивность | d в Å | Номер по пор. | Интенсивность | d в Å | Номер по пор. | Интенсивность | d в Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ср. | 3,76 | 7 | С. | 2,19 | 13 | Ср. | 1,26 |
| 2 | Ср. | 2,92 | 8 | Сл. | 2,03 | 14 | Сл. | 1,19 |
| 3 | О. сл. | 2,78 | 9 | С. | 1,83 | 15 | С. | 1,01 |
| 4 | С. | 2,67 | 10 | Ср. | 1,72 | 16 | Ср. | 0,987 |
| 5 | О. с. | 2,51 | 11 | О.с | 1,55 | 17 | Сл. | 0,951 |
| 6 | Ср. | 2,28 | 12 | О.с | 1,32 | 18 | С. | 0,903 |
| | | | | | | 19 | С. | 0,858 |

анализом, проведенным Г. А. Гольдером. Рентгеносъемка образцов $Li_2O_2 \cdot H_2O$ производилась при комнатной температуре по методу Дебая в камере РКВ-36 на медном излучении с никелевым фильтром.

Полученные данные для межплоскостных расстояний соединения $Li_2O_2 \cdot H_2O$ приведены в табл. 2.

Автор выражает свою благодарность С. З. Макарову за ценные указания по представленной работе.

## ВЫВОДЫ

1. Изучение растворимости тройной системы $LiOH — H_2O_2 — H_2O$ с определением состава твердых фаз по методу «остатков» при температуре 30,5° позволило установить существование ранее не известной гидратной формы перекиси лития $Li_2O_2 \cdot H_2O$.

2. Гидрат перекиси лития состава $Li_2O_2 \cdot 8H_2O$, указанный в литературе [6], обнаружен нами не был.

3. Индивидуальность соединения $Li_2O_2 \cdot H_2O$ была подтверждена методами дифференциального термического и качественного рентгенофазового анализа.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3.II.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Т. А. Добрынина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 411.
2. С. З. Макаров и Т. А. Добрынина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 294.
3. R. de Forcrand, Compt. rend. **130**, 1465 (1900).
4. A. Aguzzi, Gaz. Chim. Ital. **68**, 618 (1938).
5. Т. В. Роде, Т. А. Добрынина и Г. А. Гольдер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 611.
6. E. G. Brame Jr., Sh. Cohen, L. Margrave, V. W. Meloche, Nuclear Chemistry **4**, 90 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*М. М. ДУБИНИН, Е. Г. ЖУКОВСКАЯ и Е. Д. ЗАВЕРИНА*

# ОБ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

## СООБЩЕНИЕ 5. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Своеобразная форма изотерм сорбции и десорбции паров воды на активных углях являлась предметом многочисленных исследований, в частности и в нашей лаборатории [1—5]. Вогнутый начальный участок изотермы, переходящий в крутой подъем сорбционной ветви, обычно с последующим изменением наклона кривой в области высоких относительных давлений, указывает на сложность сорбционного процесса. Об этом также свидетельствует несовпадение сорбционной и десорбционной ветвей изотермы, т. е. образование гистерезисной петли, распространяющейся на величины заполнений, составляющие небольшие доли от статистического мономолекулярного адсорбционного слоя.

По нашим исследованиям основной области подъема сорбционной ветви изотермы отвечает мономолекулярная адсорбция [3, 5]. Вогнутый характер изотермы обязан своеобразному механизму адсорбции молекул воды на первичных адсорбционных центрах — поверхностных окислах угля — в результате проявления водородных связей, когда каждая адсорбированная молекула воды становится вторичным адсорбционным центром, способным за счет водородных связей удерживать другие молекулы воды. В результате вокруг первичных адсорбционных центров образуются двумерные островки из адсорбированных молекул воды; увеличение общего числа адсорбционных центров за счет самих адсорбированных молекул воды приводит к резкому увеличению адсорбции с ростом равновесного давления, т. е. к крутому подъему адсорбционной ветви изотермы [3, 5].

Образование сплошного монослоя в результате слияния двумерных островков и последующая полимолекулярная адсорбция, по-видимому приводят к заполнению микропор активных углей, в основном в результате смыкания адсорбционных слоев на противоположных стенках микропор [2]. В области высоких относительных давлений полимолекулярная адсорбция может осложняться капиллярной конденсацией паров воды при благоприятной пористой структуре активного угля.

В общем случае активные угли характеризуются полимодальным распределением объема пор по эффективным радиусам и содержат три разновидности пор: микропоры, переходные поры и макропоры [6]. Для сорбции имеют значение только две первые разновидности пор, так как адсорбция на поверхности макропор пренебрежимо мала из-за их малой удельной поверхности (0,5—2 *м²/г*). Микропоры активного угля первого структурного типа [7] по порядку величин сравнимы с размерами адсорбируемых молекул, и их эффективные радиусы обычно не превышают 10 Å. Если адсорбция происходит под действием дисперсионных сил, то адсорбционные потенциалы в микропорах значительно повышены по причине наложения полей противоположных стенок пор.

В заключительной стадии адсорбции паров органических веществ микропоры активных углей объемно заполняются ожиженным паром в результате смыкания адсорбционных слоев на противоположных стенках пор; на поверхности переходных пор образуются полимолекулярные адсорбционные слои. В области более высоких равновесных давлений происходит процесс капиллярной конденсации паров в переходных порах активных углей, также приводящий к объемному заполнению этой разновидности пор ожиженным паром.

Особенностью адсорбции паров воды активными углями является практическое отсутствие эффекта повышения адсорбционных потенциалов в микропорах, так как силы, обусловливающие адсорбцию (водородные связи), по своему характеру приближаются к химическим силам. По этой причине заполнение объемов микропор должно происходить при относительно более высоких равновесных давлениях. Однако остается открытым вопрос о возможности капиллярной конденсации паров воды в переходных порах активных углей, так как предельные сорбционные объемы по опытным данным практически совпадают с объемами микропор [1]. С другой стороны, при сорбции паров органических веществ, например бензола, разность предельных сорбционных объемов и объемов микропор выражает объем переходных пор активных углей.

Основной задачей настоящей работы является исследование сорбции паров воды активными углями с различной пористой структурой для того, чтобы выяснить возможность и условия протекания процесса капиллярной конденсации паров воды в переходных порах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования применялся ряд образцов активных углей первого структурного типа, переходная пористость которых была развита в различной степени. Все эти угли были получены в лабораторных условиях. Среди них Р1—Р5 — гранулированные активные угли на основе растительного сырья, Г1—Г4 — гранулированные активные угли на основе ископаемых углей и АУ-10—АУ-14 — образцы активных углей с развитой переходной пористостью, описанные и детально изученные в предыдущей работе [8].

Для определения основных параметров пористой структуры для образцов Р1—Р5 и Г1—Г4 были детально исследованы изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° в широком интервале равновесных относительных давлений от $1{,}10^{-5}$ до единицы. Опыты проводились на обычной установке с кварцевыми сорбционными весами. Предварительное эвакуирование углей производилось трехступенчатым ртутным насосом 6 час. при 450° до остаточного давления $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ *мм*. Установление сорбционного равновесия тщательно контролировалось.

Для образцов активных углей АУ-10—АУ-14 были особенно тщательно изучены изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° [8]. Адсорбционная установка детально описана в работе [9]. Условия предварительного эвакуирования углей не отличались от указанных выше. Результатами измерений являлись равновесные величины сорбции.

Основные параметры пористой структуры активных углей серий Р и Г были получены на основании изотерм сорбции и десорбции паров бензола. Уравнение изотермы адсорбции для адсорбентов первого структурного типа [7] находилось в соответствии с опытными данными в широком интервале равновесных давлений. Средние значения для нижней и верхней границ интервала в единицах относительных давлений составляли от $2 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-2}$. Константы уравнения изотермы адсорбции изменялись в следующих границах: предельные объемы

адсорбционного пространства $W_0$ от 0,19 до 0,56 $см^3/г$ и константа $B$ от $0,38 \cdot 10^{-6}$ до $1,27 \cdot 10^{-6}$.

Точкам начала гистерезиса отвечали равновесные относительные давления $h_0 = p/p_s$, практически совпадающие в пределах точности графического определения со значением $h_0 = 0,175$. Величины сорбции $a_0$ для равновесного давления $h_0$ являлись верхними границами адсорбционной составляющей процесса сорбции. Для интервала величин сорбции от предельной $a_s$ при $h = 1$ до $a_0$ при $h_0 = 0,175$ по методу [10] были вычислены удельные поверхности адсорбционных пленок в переходных порах $s'$, практически совпадающие с удельными поверхностями самих переходных пор $s$. По изотерме адсорбции паров бензола при 20° на непористой саже со сферическими частицами, предварительно прокаленной в вакууме при 950° и обладавшей удельной поверхностью $s = 108\ м^2/г$, была определена для равновесного давления $h_0 = 0,175$ величина адсорбции паров бензола на единице поверхности сажи $\mathfrak{A}_0 = 4,17 \cdot 10^{-3}\ мМ/м^2$ [11]. На основании этих данных вычислялись исправленные на адсорбцию в переходных порах объема микропор $v^{и}_{ми}$ активных углей [6]:

Таблица 1

**Объемы микро- и переходных пор активных углей**

| АУ | $a_0$ в $мМ/г$ | $S_п$ в $м^2/г$ | $v^{и}_{ми}$ в $см^3/г$ | $v^{и}_{п}$ в $см^3/г$ | $v_s$ в $см^3/г$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Р1 | 2,91 | 60 | 0,236 | 0,133 | 0,369 |
| Р2 | 3,17 | 64 | 0,258 | 0,127 | 0,385 |
| Р3 | 2,31 | 84 | 0,174 | 0,277 | 0,451 |
| Р4 | 2,40 | 118 | 0,170 | 0,519 | 0,689 |
| Р5 | 6,07 | 88 | 0,507 | 0,158 | 0,665 |
| Г1 | 3,05 | 46 | 0,254 | 0,275 | 0,529 |
| Г2 | 2,45 | 57 | 0,197 | 0,191 | 0,388 |
| Г3 | 3,87 | 48 | 0,326 | 0,082 | 0,408 |
| Г4 | 3,66 | 33 | 0,314 | 0,063 | 0,397 |

$$v^{и}_{мн} = (a_0 - \mathfrak{A}_0 s_п)\, v, \tag{1}$$

где $v = 0,0888\ см^3/мМ$ — объем одного миллимоля жидкого бензола при 20°.) Разность предельного сорбционного объема $v_s\ (h = 1)$ и исправленного объема микропор $v^{и}_{ми}$ давала исправленный объем переходных пор активного угля $v^{и}_{п}$, (2):

$$v^{и}_{п} = v_s - v^{и}_{ми}. \tag{2}$$

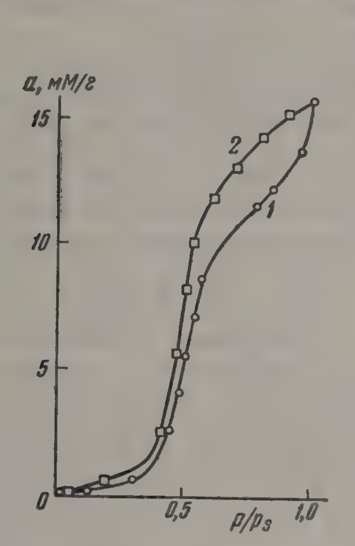
Полученные результаты вычислений приведены в табл. 1.

Среди изученных активных углей образцы Г3 и Г4 характеризуются малым развитием переходной пористости. У углей Р1, Р2 и Р5 объемы переходных пор более значительны и составляют существенные доли от объемов микропор (31—52%). Остальные образцы Р3, Р4, Г1 и Г2 представляют собой активные угли с развитой переходной пористостью; для них объемы переходных пор или практически равны объемам микропор (Г1, Г2) или значительно их превышают (Р3, Р4) Таким образом, пористая структура избранных для исследования образцов активных углей изменялась в широких пределах.

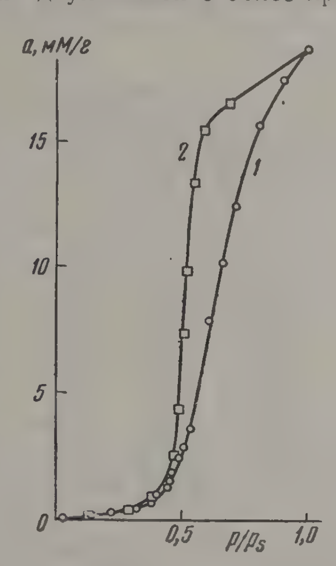
Для исследования изотерм сорбции и десорбции паров воды при 20° был применен метод сорбционных весов. Условия предварительного эвакуирования не отличались от описанных в опытах с бензолом. При каждом изменении давления в системе достигалось отсутствие видимого привеса навески с адсорбентом за время опыта в 1—3 часа. Следует заметить, что в области более высоких давлений требовалось относительно большее время для определения каждой точки изотермы сорбции.

По особенностям своей формы изученные изотермы сорбции и десорбции паров воды могут быть отнесены к двум характерным типам. Примером первого типа является изотерма для угля Р2, изображенная на фиг. 1. Характерным для изотерм этого типа является значитель-

ное изменение наклона ветвей изотерм после области резкого подъема, которые становятся более пологими. В интервале высоких относительных давлений сорбционные и десорбционные ветви образуют значительную по площади гистерезисную петлю. Таким образом, рассматриваемая изотерма сорбции как бы состоит из двух частей с более крутыми




Фиг. 1. Изотерма сорбции (*1*) и десорбции (*2*) паров воды при 20° для активного угля Р2




Фиг. 2. Изотерма сорбции (*1*) и десорбции (*2*) паров воды при 20° для активного угля Г4

для первой и более пологими для второй ветвями. К этому типу относятся также изотермы сорбции для углей Р1, Р3 и Р4.

Примером второго типа может служить изотерма для угля Г4, изображенная на фиг. 2. Здесь резкий подъем ветвей изотерм заметно смещен в область более высоких относительных давлений. Характерное для первого типа значительное изменение наклона ветвей в интервале средних величин сорбции отсутствует. Площадь гистерезисной петли довольно значительная и распространяется почти на всю изотерму. Гистерезисная петля постепенно расширяется по мере подъема ветвей изотермы. К этому типу относятся также изотермы сорбции для углей Г3 и Р5. Изотермы сорбции для углей Г1 и Г2 занимают промежуточное положение между изотермами первого и второго типов.

Сорбция паров воды рассматриваемыми активными углями происходит как на поверхности микропор, так и на поверхности переходных пор. Для обсуждения характера заполнения микро- и переходных пор активных углей при предельной сорбции ($h = 1$) целесообразно сравнить предельные сорбционные объемы активных углей $v_s$ по бензолу и воде. При их вычислении по формуле

$$v_s = a_s v \text{ см}^3/\text{г} \tag{3}$$

мы пользовались значениями объемов 1 *мМ* жидкостей $v$, отвечающих табличным значениям их плотностей в объемных фазах. Предельные сорбционные объемы сопоставляются в табл. 2.

По данным таблицы предельные сорбционные объемы для воды значительно меньше предельных сорбционных объемов для бензола, причем их разности $\Delta v_s$ сопоставимы с объемами переходных пор углей $v_{п}^{н}$ (табл. 1).

Это обстоятельство позволяет сделать предположение о том, что при предельной сорбции паров воды объемно заполняются ожиженным паром только микропоры угля, а на поверхности переходных пор имеется только полимолекулярный слой, отвечающий относительному давлению равному единице. Для проверки этого предположения следует вычислить сорбционные объемы для воды в микропорах $v_s^{\text{ми}}$ при предельной сорбции путем вычитания из предельных сорбционных объемов $v_s$ объемов полимолекулярных адсорбционных пленок на поверхности переходных пор активных углей и сравнить полученные значения $v_s^{\text{ми}}$ с объемами самих микропор $v_{\text{ми}}^{\text{и}}$. Для вычисления сорбционных объемов воды в микропорах служила формула:

$$v_s^{\text{ми}} = (a_s - \mathfrak{A}_s s_{\text{п}}) v \ \text{см}^3/\text{г}, \qquad (4)$$

где $\mathfrak{A}_s$ — предельная величина адсорбции паров воды в *мМ/м²* на единице поверхности переходных пор и $s_{\text{п}}$ — удельная поверхность переходных пор. Величина $\mathfrak{A}_s$ может быть определена из опытов адсорбции паров воды при 20° на непористой канальной саже, предварительно прокаленной в вакууме при 950°, т. е. при той же температуре, при которой производилось активирование углей газообразными веществами ($CO_2$, $H_2O$). Можно предполагать, что по природе поверхности активные угли и сажа не отличались сколь-либо существенно.

Таблица 2

**Предельные сорбционные объемы**

| АУ | $v_s$ в $см^3/г$ | | $\Delta v_s$ в $см^3/г$ |
|---|---|---|---|
| | $C_6H_6$ | $H_2O$ | |
| Р1 | 0,369 | 0,269 | 0,100 |
| Р2 | 0,385 | 0,286 | 0,099 |
| Р3 | 0,451 | 0,228 | 0,223 |
| Р4 | 0,689 | 0,203 | 0,486 |
| Р5 | 0,665 | 0,548 | 0,117 |
| Г1 | 0,529 | 0,270 | 0,259 |
| Г2 | 0,388 | 0,228 | 0,160 |
| Г3 | 0,408 | 0,314 | 0,094 |
| Г4 | 0,377 | 0,338 | 0,039 |

Для сажи с $s = 103$ *м²/г*, применявшейся в работе [2], предельная сорбция паров воды при 20° ($h = 1$) составляла $a_s = 2{,}21$ *мМ/г*. Отсюда предельная величина адсорбции для единицы поверхности адсорбента $\mathfrak{A}_s$ выразится:

$$\mathfrak{A}_s = \frac{2{,}21}{103} = 2{,}14 \cdot 10^{-2} \ \text{мМ/м}^2.$$

В табл. 3 сопоставляются вычисленные сорбционные объемы воды в микропорах активных углей $v_s^{\text{ми}}$ с объемами микропор углей $v_{\text{ми}}^{\text{и}}$.

По данным табл. 3, объемы сорбированной воды в микропорах практически количественно совпадают с объемами микропор активных углей. Таким образом, в описанных условиях сорбции при относительном давлении, равном единице, адсорбированная вода в виде жидкости с плотностью, не отличающейся заметно от плотности воды в объемной фазе, полностью заполняет микропоры активного угля; на поверхности переходных пор образуется только полимолекулярный адсорбционный слой.

Таблица 3

**Объемы сорбированной воды в микропорах и объемы микропор активных углей**

| АУ | $a_s$ в *мМ/г* | $S_{\text{п}}$ в *м²/г* | $v_s^{\text{ми}}$ в $см^3/г$ | $v_{\text{ми}}^{\text{и}}$ в $см^3/г$ |
|---|---|---|---|---|
| Р1 | 14,88 | 60 | 0,245 | 0,236 |
| Р2 | 15,80 | 64 | 0,260 | 0,258 |
| Р3 | 12,63 | 84 | 0,195 | 0,174 |
| Р4 | 11,26 | 118 | 0,157 | 0,170 |
| Р5 | 30,45 | 88 | 0,514 | 0,507 |
| Г1 | 14,92 | 46 | 0,250 | 0,254 |
| Г2 | 12,65 | 57 | 0,206 | 0,197 |
| Г3 | 17,37 | 48 | 0,294 | 0,326 |
| Г4 | 18,78 | 33 | 0,325 | 0,314 |

Этот обоснованный экспериментально вывод далеко не очевиден с точки зрения теории капиллярной конденсации. Формально при наличии адсорбционного слоя должно наблюдаться смачивание стенок переходных пор с образованием вогнутых менисков. При таком условии капиллярная конденсация паров воды в переходных порах неизбежна. В принципе не исключено, что по каким-то причинам капиллярная кон-

денсация паров воды в переходных порах активных углей происходит очень медленно и в принятых условиях измерений мы практически не замечаем течения этого процесса. Другими словами, в наших опытах мы не достигаем истинного сорбционного равновесия. Этот вывод сделал необходимым постановку специальных опытов значительной длительности.

Таблица 4

**Объемы микро -и переходных пор активных углей**

| АУ | Бензол | | | | Азот | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $W_0^{и}$ в $см^3/г$ | $v_{ми}^{и}$ в $см^3/г$ | $v_{п}^{и}$ в $см^3/г$ | $v_s$ в $см^3/г$ | $W_c^{и}$ в $см^3/г$ | $v_{ми}^{и}$ в $см^3/г$ | $v_{п}^{и}$ в $см^3/г$ | $v_s$ в $см^3/г$ |
| 10 | 0,150 | 0,149 | 0,406 | 0,555 | 0,170 | 0,171 | 0,325 | 0,496 |
| 11 | 0,175 | 0,175 | 0,482 | 0,657 | 0,188 | 0,193 | 0,442 | 0,635 |
| 12 | 0,180 | 0,182 | 0,741 | 0,923 | 0,198 | 0,202 | 0,643 | 0,843 |
| 13 | 0,142 | 0,143 | 0,723 | 0,866 | 0,175 | 0,173 | 0,687 | 0,860 |
| 14 | 0.128 | 0.125 | 0,756 | 0,888 | 0,141 | 0,132 | 0,655 | 0,787 |

В качестве объектов исследования были применены полученные в лабораторных условиях образцы активных углей АУ-10 — АУ-14, адсорбционные свойства которых и элементы пористой структуры были весьма тщательно изучены в работе [8]. В табл. 4 приведены сведения об объемах микро- и переходных пор активных углей по опытам адсорбции паров азота при —195° и бензола при 20°. Через $W_0^{и}$ обозначены предельные объемы адсорбционного пространства, представляющие собой константы уравнения изотермы адсорбции для экспериментальных изотерм, исправленных на адсорбцию в переходных порах [8]. Эти величины практически совпадают с исправленными объемами микропор $v_{ми}^{и}$, вычисленными по величинам адсорбции для точек начала гистерезиса [8], и таким образом мы имеем достаточно достоверные данные об объемах микропор изученных активных углей первого структурного типа, доступных для молекул бензола и, соответственно, азота. Микропоры этих углей весьма малы по размерам, о чем можно судить по низким значениям констант $B$ уравнения изотермы адсорбции, заключающихся в пределах от $0{,}325 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}531 \cdot 10^{-6}$ [8], причем для АУ-10 — АУ-13 константы $B$ заметно не превышают $0{,}4 \cdot 10^{-6}$. Поэтому разности величин $W_0^{и}$ или соответственно $v_{ми}^{и}$ выражают объемы микропор, доступные для более малых по размерам молекул азота и не доступные для более крупных молекул бензола [8]. Другими словами, они являются количественной характеристикой эффекта ультрапористости активных углей.

По данным таблицы, предельные сорбционные объемы $v_s$ для активных углей по бензолу несколько больше, чем по азоту. Для изученных образцов эти разности заключаются в пределах 0,006—0.099 $см^3/г$.

Причины этого различия будут обсуждены в отдельном сообщении. В результате объемы переходных пор активных углей, вычисленные по опытам с бензолом, на 0,036—0,101 $см^3/г$ для разных образцов больше определенных из опытов с азотом. Для анализа экспериментальных данных мы воспользуемся средними значениями этих величин.

Условия измерения изотерм адсорбции паров воды для АУ-10 — АУ-14 не отличались от описанных выше за исключением более длительных наблюдений за течением процесса сорбции во времени. К этому выводу мы пришли не сразу, и опыты с АУ-10 и АУ-11 занимали промежуточное положение по длительности измерений привеса для каждой точки изотермы адсорбции. В опытах с последующими образцами активных углей в областях резкого подъема сорбционных ветвей изотерм время наблюдений за привесом навесок с углем для каждой

точки изотермы достигало вместо 2—3 час. в опытах первой серии 24 час., причем за 6—7 последних часов не наблюдалось заметного изменения веса. В завершающей части изотермы вблизи $h = 1$ это время наблюдений было увеличено до 2—3 суток для каждой точки изотермы.

Таблица 5

**Распределение объемов сорбированной воды в виде жидкости при нормальной плотности между микро- и переходными порами при предельной сорбции**

| АУ | Вода | | $v_{ми}^{и}$ в $см^3/г$ | $v_{п}^{и}$ в $см^3/г$ | $s_{п}$ в $м^2/г$ | $v_{s}^{H_2O} - v_{ми}^{и}$ в $см^3/г$ | $v_{c}$ в $см^3/г$ | $\frac{v_{s}^{H_2O} - v_{ми}^{и}}{v_{п}^{и}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a_s$ в $мМ/г$ | $v_s$ в $см^3/г$ | | | | | | |
| 10 | 12,18 | 0,219 | 0,160 | 0,365 | 90 | 0,059 | 0,035 | 0,10 |
| 11 | 15,21 | 0,274 | 0,184 | 0,462 | 111 | 0,090 | 0,043 | 0,20 |
| 12 | 23,04 | 0,415 | 0,192 | 0,692 | 146 | 0,223 | 0,057 | 0,32 |
| 13 | 43,0 | 0,775 | 0,158 | 0,705 | 85 | 0,617 | 0,033 | 0,88 |
| 14 | 41,9 | 0,754 | 0,128 | 0,705 | 176 | 0,626 | 0,068 | 0,89 |

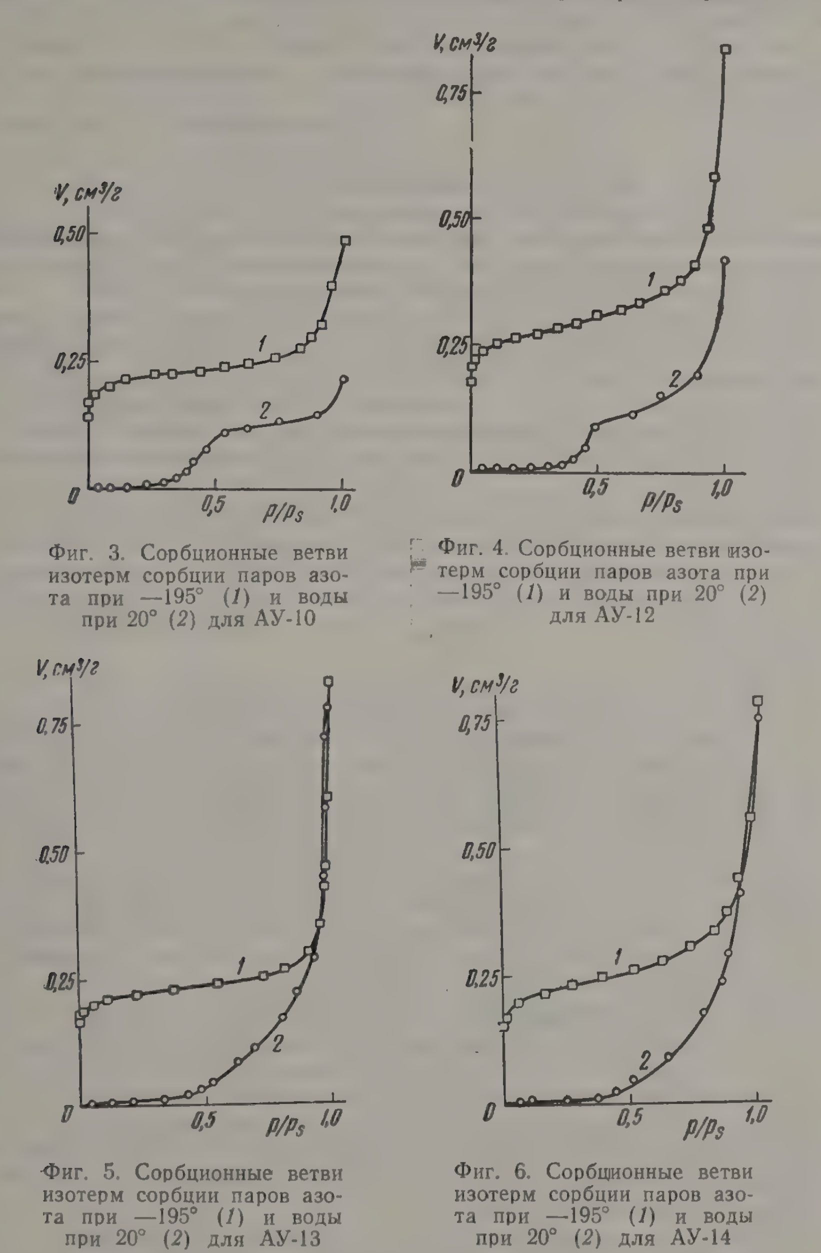
В табл. 5 приведены результаты опытов и вычислений для предельной сорбции ($h=1$). Для исправленных объемов микро- и переходных пор взяты средние значения по опытам с бензолом и азотом. Через $v_{s}^{H_2O} - v_{ми}^{и}$ обозначены сорбционные объемы воды, приходящиеся на переходные поры при условии полного объемного заполнения микропор. Они сравниваются с вычисленными объемами полимолекулярных адсорбционных слоев $v_c$ на поверхностях переходных пор при $h=1$. В последней графе таблицы приведены доли заполнения ожиженной водой объемов переходных пор при предельной сорбции.

По данным табл. 5 для первых двух образцов углей АУ-10 и АУ-11 сорбированные в переходных порах объемы воды несущественно отличаются от объемов полимолекулярных адсорбционных слоев на поверхностях переходных пор, т. е. подтверждаются результаты опытов первой серии. Увеличение времен наблюдений за привесом навесок с углями для точек изотерм последующих образцов углей АУ-12 — АУ-14 уже приводит к значительным заполнениям переходных пор, намного превышающим объемы полимолекулярных адсорбционных слоев, которые могли бы образоваться при предельной сорбции на поверхностях этой разновидности пор. Очевидно, что, несмотря на существенное увеличение длительности опытов, мы еще не достигли состояний равновесия в области высоких относительных давлений. Поэтому можно считать реальной возможность полного объемного заполнения переходных пор ожиженной водой при предельной сорбции, если времена опытов будут увеличены еще более значительно. Следовательно, мы можем отметить чрезвычайно малые скорости сорбции паров воды в области высоких относительных давлений для случая активных углей с развитой переходной пористостью.

На фиг. 3—6 изображены сорбционные ветви изотерм сорбции паров азота при —195° и воды при 20° для типичных образцов активных углей. Для удобства сопоставления на осях ординат графиков отложены сорбционные объемы $V$ в $см^3/г$, выражающие объемы сорбированных веществ в жидком состоянии. При их вычислениях принимались табличные значения плотностей соответствующих жидкостей. По форме изотермы сорбции паров воды на АУ-10, АУ-11 и АУ-12 относятся к первому типу, а изотермы сорбции для АУ-13 и АУ-14 — ко второму.

Из фиг. 3 для АУ-10 следует, что сорбция паров воды в основном приводит к заполнению объема микропор угля. В случае АУ-12 (фиг. 4) наблюдается существенное заполнение объема переходных пор. Для углей АУ-13 и АУ-14 (фиг. 5 и 6) происходит заполнение почти всего

сорбционного объема, т. е. микро-и переходных пор активных углей. В случае этих углей заполнение объемов микропор завершается при




Фиг. 3. Сорбционные ветви изотерм сорбции паров азота при —195° (*1*) и воды при 20° (*2*) для АУ-10

Фиг. 4. Сорбционные ветви изотерм сорбции паров азота при —195° (*1*) и воды при 20° (*2*) для АУ-12

Фиг. 5. Сорбционные ветви изотерм сорбции паров азота при —195° (*1*) и воды при 20° (*2*) для АУ-13

Фиг. 6. Сорбционные ветви изотерм сорбции паров азота при —195° (*1*) и воды при 20° (*2*) для АУ-14

относительных давлениях 0,80—0,85; при более высоких давлениях в интервале 0,80—1,0 с весьма малой скоростью объемно заполняются переходные поры.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

На основании опытных данных в результате предельной сорбции паров воды при не слишком длительных временах измерений для каждой точки изотермы (до 3 час.) происходит заполнение объемов микропор активных углей, а на поверхности переходных пор образуются

полимолекулярные адсорбционные слои (табл. 3). Хорошее совпадение объемов сорбированной воды с объемами микропор, найденных из опытов с бензолом, позволяет сделать вывод о том, что плотность сорбированной воды в микропорах весьма близка к плотности жидкости в объемной фазе, если для бензола также принять табличное значение плотности.

При более длительных опытах при относительных давлениях $h = 0{,}80—0{,}85$ для примера АУ-13 и АУ-14 начинается объемное заполнение переходных пор, вероятно обязанное процессу капиллярной конденсации. При допущении полного смачивания и равновесного состояния упомянутым относительным давлением по формуле Кельвина отвечают эффективные радиусы пор в 48 и соответственно в 65 Å, по порядкам величин типичные для размеров переходных пор.

Хорошо известно, что для гидрофильных адсорбентов, например однороднокрупнопористых силикагелей с преобладающими эффективными радиусами пор от 45 до 100 Å, кинетика процесса капиллярной конденсации паров воды не отличается от кинетики, наблюдаемой для паров азота, спиртов и углеводородов. Так, по нашим опытам, предельные сорбционные объемы для воды на мелкопористом и крупнопористом силикагелях не отличаются сколь-либо существенно от предельных сорбционных объемов азота, циклогексана и бензола [12]. Мы также не наблюдали сколь-либо значительного различия в кинетике сорбции паров воды и углеводородов в области высоких равновесных давлений. Таким образом, малая скорость процесса капиллярной конденсации паров воды в переходных порах активных углей не обязана размерам пор.

Вероятнее всего объяснение малой скорости капиллярной конденсации паров воды следует связывать с более гидрофобной по своей природе поверхности активного угля и с особенностью строения статистического полимолекулярного адсорбционного слоя в области высоких относительных давлений. Так, при $h = 1$ предельная величина сорбции паров воды на единице поверхности сажи $\mathfrak{A}_s = 2{,}14 \cdot 10^{-2}$ *мМ/м²*. Если принять молекулярную площадку для воды $\omega = 13$ Å, то адсорбционный слой на саже даже при $h = 1$ состоит только из 1,7 статистических монослоев. В свете представлений о механизме адсорбции паров воды [3] трудно ожидать, в особенности при меньших относительных давлениях, образования сплошного адсорбционного слоя; он как бы состоит из отдельных островков, расположенных на первичных адсорбционных центрах — химически адсорбированных молекулах кислорода [5]. В таком случае отсутствие смачивания водой поверхности пор активного угля может служить препятствием для протекания процесса капиллярной конденсации в переходных порах активного угля. При адсорбции паров воды в микропорах небольшая составляющая дисперсионного взаимодействия может способствовать объемному заполнению микропор при относительно высоких давлениях (до $h = 0{,}80—0{,}85$ в опытах с АУ-13 и АУ-14).

Известно, что жидкая вода при 25° медленно реагирует с поверхностью активного угля с образованием поверхностных кислородных комплексов (поверхностных окислов) угля [13]. В таком случае увеличение количества первичных адсорбционных центров может привести к слиянию «островков» и к образованию достаточного для появления смачивания ($\cos \theta > 0$) адсорбционного слоя. Результатом будет протекание процесса капиллярной конденсации паров воды в переходных порах, причем кинетика капиллярной конденсации будет определяться скоростью медленного процесса образования дополнительных первичных адсорбционных центров.

Возможным косвенным подтверждением увеличения числа первичных адсорбционных центров [3] является положение десорбционных

ветвей изотерм сорбции для изученных образцов активных углей. По сравнению с сорбционными ветвями десорбционные ветви в начальных областях изотерм расположены выше сорбционных, и интервал относительных давлений, отвечающий их резкому подъему, смещен в сторону меньших давлений. В дальнейшем развитии исследований мы сделаем попытку непосредственного экспериментального обоснования сформулированной рабочей гипотезы.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены изотермы сорбции паров воды активными углями с развитой переходной пористостью.

2. В условиях измерений, отвечающих достижению сорбционного равновесия для паров органических веществ, при предельной сорбции паров воды активными углями происходит объемное заполнение микропор ожиженным паром и образование полимолекулярного адсорбционного слоя на поверхности переходных пор.

3. При значительно более длительных опытах наблюдается объемное заполнение переходных пор активных углей в результате капиллярной конденсации паров воды.

4. Обсуждены возможные причины медленного протекания процесса капиллярной конденсации паров воды в переходных порах активного угля.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии **21**, 1373 (1947).
2. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 217.
3. М. М. Дубинин и В. В. Серпинский, Докл. АН СССР **99**, 1033 (1954).
4. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 594.
5. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1038.
6. М. М. Дубинин, Успехи химии **24**, 3 (1955).
7. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии **23**, 1129 (1949).
8. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1705.
9. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, А. И. Сарахов и В. В. Серпинский, Ж. физ. химии **31**, 712 (1957).
10. А. В. Киселев, Успехи химии **14**, 367 (1945).
11. О. М. Джигит, Диссертация, МГУ, 1957; Докл. АН СССР **86**, 95 (1952).
12. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Е. Д. Заверина, И. Е. Неймарк и Р. Ю. Шейнфайн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 585.
13. R. N. Smith, C. Pierce, C. D. Joel, J. Phys. Chem. **58**, 298 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*А. А. БАБАЕВА, З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ*

# РОЛЬ ПОВЕРХНОСТИ В МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СТАДИЯХ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОБУТАНА В ПРИСУТСТВИИ HBr

В наших предыдущих работах [1—4] было показано, что механизм окисления изобутана в присутствии HBr включает две отчетливо выраженные, разделенные во времени, макроскопические стадии. Первая стадия представляет собой процесс окисления изобутана кислородом с образованием гидроперекиси третичного бутила; вторая протекает без участия молекулярного кислорода и является сложным процессом распада гидроперекиси и ее взаимодействия с исходным углеводородом.

При изучении кинетики реакций с разделяющимися макроскопическими стадиями мы широко использовали предложенный Ковальским [5] метод раздельного калориметрирования. Изучение разогрева реагирующей смеси дает возможность однозначно судить о наличии в реакции макроскопических, разделенных во времени стадий, поскольку этот метод позволяет непосредственно измерять скорость выделения тепла, а следовательно и скорость самой реакции для каждой стадии в отдельности. По абсолютной величине разогрева можно судить и о гомогенном или гетерогенном характере изучаемых реакций (макростадий), что дает весьма существенные сведения для построения механизма сложного процесса окисления.

Применение метода раздельного калориметрирования к изучению окисления изобутана в присутствии HBr позволило нам в настоящей работе получить еще одно объективное доказательство двухстадийности этого процесса и установить роль поверхности в макроскопических стадиях этой реакции.

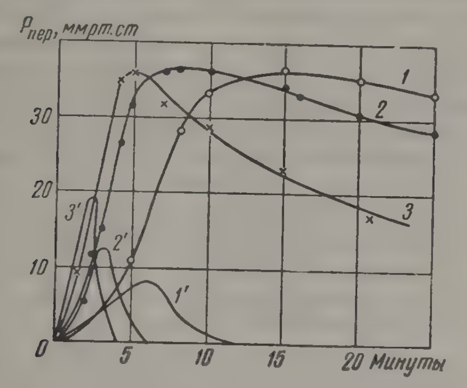
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция изучалась на статической вакуумной установке. Реакционный сосуд, сделанный из молибденового стекла, для стабилизации поверхности промывался раствором борной кислоты [6]. Дифференциальная термопара, применявшаяся для измерения разогрева реагирующей смеси, была изготовлена из одной константановой и двух медных проволок диаметром 0,05 *мм* каждая. Термопара протягивалась внутри тонких кварцевых капилляров (диаметром 0,44 *мм*), один из которых располагался в центре реакционного сосуда, а второй — у самой стенки сосуда. Спай термопары, предназначенный для измерения температуры центральной зоны реакции, помещался в центральном капилляре, а спай, измеряющий температуру стенки,— у стенки сосуда; оба спая термопары располагались на половине длины сосуда. Термоток, возникающий вследствие разности температуры реагирующей смеси в центре и у стенки сосуда ($\Delta T$), измерялся при помощи зеркального гальванометра с чувствительностью $2{,}8 \cdot 10^{-9}$ А/*мм*/*м*.

Можно было ожидать, что применение этой методики к изучению реакции окисления изобутана в присутствии HBr, в соответствии с двухстадийным характером процесса, позволит нам зарегистрировать два

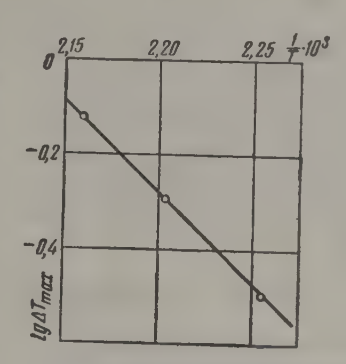
максимума разогрева реагирующей смеси: первый соответствующий максимальной скорости образования гидроперекиси трет.бутила, и второй, соответствующий максимальной скорости распада гидроперекиси и ее взаимодействия с изобутаном.

На фиг. 1 приведены кинетические кривые накопления гидроперекиси трет. бутила и кривые разогрева реагирующей смеси в реакции окисления




Фиг. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекиси трет. бутила (*1*, *2*, *3*) и кривые разогрева реагирующей смеси (*1'*, *2'*, *3'*) при разных температурах. Состав смеси 125 *мм* рт. ст. $i\text{-}C_4H_{10}$ + 63 *мм* $O_2$ + 12 *мм* HBr

*1* и *1'* — $T$ = 170°; *2* и *2'* — $T$ = 180°; *3* и *3'* — $T$ = 190°



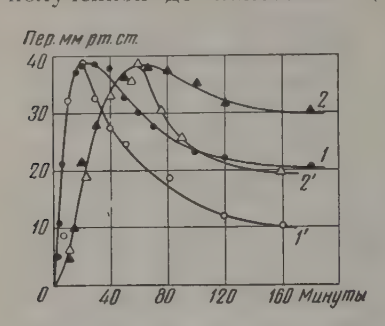

Фиг. 2. Температурная зависимость максимальных разогревов ($\Delta T_{max}$)

изобутана в присутствии HBr (125 *мм* рт. ст. $i\text{-}C_4H_{10}$ + 63 *мм* $O_2$ + 12 *мм* HBr) при разных температурах (170—190°). Из фиг. 1 отчетливо видно, что при всех изученных температурах максимум разогрева $\Delta T_{max}$ совпадает по времени с точкой перегиба на S-образной кинетической кривой накопления гидроперекиси, т. е. соответствует максимальной скорости первой стадии реакции окисления изобутана в присутствии HBr. Начиная с момента достижения максимальной концентрации гидроперекиси, величина разогрева реагирующей смеси становится практически равной нулю. Этот результат непосредственно указывает на то, что в момент, когда концентрация перекиси достигает максимума, процесс ее образования прекращается. Таким образом, максимальная концентрация перекиси обусловлена не равенством скоростей ее образования и расходования, а тем, что процесс образования практически полностью уступает место процессу расходования гидроперекиси.

Температурная зависимость $\Delta T_{max}$ приведена на фиг. 2. Вычисленная из наклона прямой величина энергии активации 16,8 *ккал/М*. Эта величина хорошо согласуется со значением 16,4 *ккал/М*, полученным ранее из кинетических кривых накопления гидроперекиси трет.бутила. Соответствие между обеими величинами свидетельствует о том, что разогрев действительно полностью отражает скорость образования гидроперекиси и что этот процесс является практически единственной реакцией в течение первой макроскопической стадии.

Для выяснения природы отдельных стадий окисления изобутана были поставлены специальные опыты по изучению разогрева реагирующей смеси при различных способах обработки поверхности реакционного сосуда и центрального капилляра. В работах по окислению пропана, катализированного бромистым водородом [3], было показано, что покрытие стенок реакционного сосуда тонким слоем KCl (промывание раствором KCl с последующим высушиванием) приводит к полному подавлению реакции в этом сосуде. Поэтому в настоящей работе мы покрывали слоем KCl сначала поверхность реакционного сосуда (центральный капилляр оставался

чистым), затем поверхность центрального капилляра, при чистой поверхности реакционного сосуда. В первом случае реакция окисления изобутана не шла вовсе и гальванометр не регистрировал никакого разогрева реагирующей смеси. Во втором случае при обработке раствором KCl центрального капилляра наблюдалась нормальная реакция окисления изобутана и кривая изменения $\Delta T$ в ходе процесса совпала с такой же кривой, полученной до нанесения KCl на поверхность капилляра. Эти опыты прямо указывают, что разогрев реагирующей смеси, соответствующий скорости реакции образования гидроперекиси, обусловлен выделением тепла в объеме реакционного сосуда, а не на его поверхности. Роль поверхности в этой стадии реакции, по-видимому, сводится лишь в гетерогенному зарождению цепей.

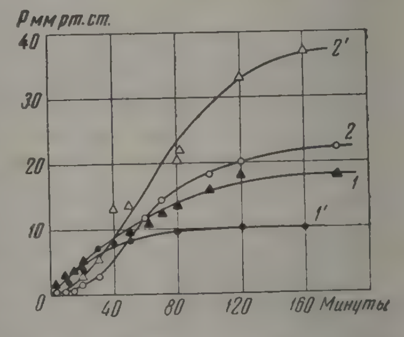



Фиг. 3. Кинетические кривые накопления гидроперекиси в пустом сосуде (*1* и *2*) и в сосуде с насадкой (*1'* и *2'*):

*1* и *1'* — $T = 170°$; *2* и *2'* — $T = 150°$

Отсутствие разогрева на второй стадии процесса, несмотря на то, что распад гидроперекиси трет.бутила сопровождается значительным выделением тепла (78,9 *ккал/М*, считая, что гидроперекись трет.бутила распадается на ацетон и метиловый спирт), может быть понятно лишь в предположении гетерогенности второй стадии реакции. Для проверки этого предположения мы заполнили реакционный сосуд насадкой из тонких трубочек молибденового стекла, промытых так же, как реакционный сосуд, раствором борной кислоты. При этом отношение поверхности реакционного сосуда к его объему увеличилось в 5 раз. Кинетические кривые накопления гидроперекиси в сосуде с насадкой (фиг. 3) отчетливо демонстрируют различное действие насадки на первую и вторую стадии реакции, тем самым подтверждая наше предположение о различном характере этих стадий.

Процесс накопления гидроперекиси в пустом сосуде (кривые *1* и *2*) и в сосуде с насадкой (кривые *1'* и *2'*) протекает совершенно одинаково: кинетические кривые полностью совпадают. Наряду с этим в сосуде с насадкой наблюдается значительное ускорение реакции расходования гидроперекиси, т. е. имеет место отчетливое влияние поверхности на протекание второй макроскопической стадии. На фиг. 3 представлены две серии таких опытов — при температурах 150 и 170°. При обеих температурах эффект насадки одинаков. При этом воспроизводится уже отмечавшийся нами [2] весьма интересный факт постоянства максимальной концентрации гидроперекиси в реакции окисления изобутана в присутствии HBr при разных температурах. Не изменяется величина максимальной концентрации гидроперекиси и при изменении поверхности реакционного сосуда. Реакция расходования гидроперекиси во всех случаях начинается лишь после того, как достигнута эта максимальная концентрация гидроперекиси. Таким образом мы имеем здесь дело с двумя макроскопическими стадиями, отчетливо разделенными во времени.




Фиг. 4. Кинетические кривые накопления трет. бутилового спирта (*1* и *1'*) и ацетона (*2* и *2'*) в реакции окисления изобутана в присутствии HBr

$T = 170°$; *1* и *2* — в пустом сосуде; *1'* и *2'* — в сосуде, заполненном насадкой

Отсутствие влияния насадки на кинетику процесса в первой стадии служит прямым доказательством гомогенного характера происходящей в течение этой стадии реакции образования гидроперекиси трет.бутила при гетерогенном зарождении цепей. Ускорение второй стадии реакции при увеличении поверхности сосуда свидетельствует о гетерогенном характере этой стадии.

Расходование гидроперекиси трет.бутила при окислении изобутана в присутствии HBr, как было установлено ранее, идет по двум направлениям — распад гидроперекиси с образованием ацетона и ее взаимодействие с изобутаном, приводящее к образованию трет.бутилового спирта. Нам удалось зарегистрировать изменение кинетики накопления ацетона и спирта при заполнении реакционного сосуда стеклянной насадкой (фиг. 4). Как видно из фиг. 4, в присутствии насадки значительно увеличивается количество образующегося ацетона и уменьшается количество бутилового спирта. Это свидетельствует о том, что введение насадки ускоряет процесс распада гидроперекиси.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Все заключения, сделанные нами о роли поверхности в протекании обеих макроскопических стадий, могут быть подтверждены оценками величин разогревания реагирующей смеси по известным формулам. Если в газе идет реакция, связанная с выделением тепла, которое равномерно распределяется во всем объеме реакционного сосуда, т. е. имеет место чисто гомогенная реакция, то для цилиндрического реакционного сосуда величина разогрева в центре сосуда равна

$$\Delta T_{\max} = \frac{q_1}{4\lambda} R^2, \qquad (1)$$

где $q_1$ — количество тепла, выделяющегося ежесекундно в 1 $см^3$ смеси в результате химической реакции; $\lambda$ — коэффициент теплопроводности; $R$ — радиус сосуда.

Скорость выделения тепла $q_1$ равна произведению из скорости реакции на ее тепловой эффект. Если выразить скорость химической реакции в миллиметрах ртутного столба в секунду при температуре опыта $(Ti)$, то для $\Delta T_{\max}$ получаем следующее выражение

$$\Delta T_{\max} = \frac{Q \cdot W \cdot R^2}{4 \cdot 760 \cdot 22400\,\lambda} \cdot \frac{237}{Ti}. \qquad (2)$$

Если тепловой эффект реакции известен и независимым образом определена ее скорость, то по формуле (2) может быть получена величина разогрева для случая гомогенного протекания процесса.

Если же режим тепловыделения отвечает чисто гетерогенному процессу, т. е. если тепловыделение осуществляется только на поверхности реакционного сосуда, а следовательно и на поверхности центрального капилляра, изготовленного из того же материала, что и реакционный сосуд, то для цилиндрического сосуда в этом случае получаем:

$$\Delta T_{\max} = \frac{q_2}{4\pi\lambda} \cdot \frac{2r}{R+r} \cdot \ln \frac{R}{r}, \qquad (3)$$

где $q_2$ — количество тепла, выделяющегося в единицу времени на единице длины реакционного сосуда, а $r$ — радиус центрального капилляра.

На первой стадии реакции окисления изобутана в присутствии HBr основным продуктом реакции является гидроперекись трет.бутила. Тепловой эффект ее образования равен 21 000 *ккал/М*. Радиус сосуда $R = 1{,}5$ *см*, $\lambda$ принимается равной $8 \cdot 10^{-5}$ *кал/см · сек · град*. Подставляя эти значения, а также величину скорости реакции, полученную из кривой накопления гидроперекиси при 180° (фиг. 1, кривая 2), $w = 0{,}13$ —

±0,005 *мм* рт. ст./сек. в уравнение (2), получаем величину разогрева в центре сосуда в предположении полностью гомогенной реакции, равную ~0,6°. Величина $\Delta T_{max}$, полученная опытным путем при этой же температуре, составляет 0,5°. Если бы мы предположили, что процесс образования гидроперекиси трет.бутила протекает гетерогенным путем, то разогрев во время первой стадии реакции, рассчитанный по формуле (3), составил бы всего 0,1° при температуре окисления 180°. Таким образом, сопоставление величин разогрева, полученных опытным путем с значениями, рассчитанными для случая гомогенной или гетерогенной реакций, позволяет сделать вывод о гомогенном характере первой макроскопической стадии этого процесса, т. е. реакции образования гидроперекиси трет.бутила.

В течение второй стадии реакции никакого разогрева реагирующей смеси не наблюдается. Этот факт, а также результаты опытов с заполнением реакционного сосуда стеклянной насадкой указывают на гетерогенный характер второй стадии реакции. К этому же выводу приводит сравнение экспериментальной величины максимального разогрева реагирующей смеси с соответствующей величиной, рассчитанной в предположении гомогенного характера второй стадии. Такое сопоставление особенно интересно в связи с тем, что скорость реакции на второй стадии значительно меньше, чем скорость образования гидроперекиси (см. фиг. 1), и, следовательно, разогрев в случае гомогенной реакции на второй стадии может оказаться настолько малым, что будет лежать вне чувствительности использовавшегося в работе гальванометра. Расчет по формуле (2) дает величину гомогенного разогрева для второй стадии реакции при температуре 180°, равную 0,17°. Эта величина всего лишь в ~5 раз меньше разогрева, наблюдавшегося на первой стадии, и безусловно должна была бы быть зарегистрирована гальванометром, если бы реакция во время второй стадии была бы гомогенной.

Таким образом, количественное изучение режима тепловыделения в реакции окисления изобутана в присутствии HBr подтверждает качественную оценку этого процесса — гомогенный характер первой макроскопической стадии процесса и гетерогенный характер второй стадии.

## ВЫВОДЫ

1. Методом раздельного калориметрирования подтверждено наличие двух разделенных во времени макроскопических стадий в реакции окисления изобутана в присутствии HBr.

2. Установлен гомогенный характер первой стадии образования гидроперекиси трет.бутила и гетерогенный характер второй стадии — распада гидроперекиси трет.бутила и ее взаимодействия с изобутаном.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
16.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Бабаева, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим н. **1959**, 1378.
2. А. А. Бабаева, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1913.
3. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд. АН СССР, М., 1955.
4. Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР Отд. хим. н., **1957**, 1298.
5. М. А. Богоявленская и А. А. Ковальский, Ж. физ. химии **20**, 1325 (1946).
6. E. R. Bell, F. H. Dickey, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Industr. and Engng Chem **41**, 2597 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*А. П. РУДЕНКО, А. А. БАЛАНДИН и С. Я. КАЧАН*

# О ДВУХ МЕХАНИЗМАХ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ Н.ПАРАФИНОВ, НАФТЕНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ШЕСТЬЮ И СЕМЬЮ АТОМАМИ УГЛЕРОДА НА СИЛИКАГЕЛЕ

Существование различий в процессе пиролиза некоторых углеводородов при сравнительно низких и при высоких температурах отмечалось ранее рядом авторов [1—3]. Нами показано [4, 5], что различия в ходе пиролиза гомологов бензола на силикагеле при разных температурах наиболее ярко выражаются в процессе углеобразования. При разложении гомологов бензола наблюдаются два механизма углеобразования (низкотемпературный до 660—745° и высокотемпературный свыше 745—785°); в случае самого бензола имеет место всего лишь один механизм в том же интервале температур.

Смена механизмов проявляется в задержке углеобразования в интервале температур 660—785° на уровне 7—9% превращения исходного углеводорода в уголь и в новом возрастании скоростей углеобразования при дальнейшем повышении температуры. При этом низкотемпературный механизм можно представить как многостадийную дегидроконденсацию с полным использованием углерода исходных веществ, а высокотемпературный механизм — как дегидроконденсацию бензольных ядер с предварительным деалкилированием исходных алкилбензолов. По низкотемпературному механизму конденсация происходит в основном через алкильные группы; по высокотемпературному — через ядра. Смена механизма обусловлена развитием процесса деструктивного гидрирования исходных углеводородов или продуктов их дегидроконденсации за счет водорода, освобождаемого в процессе углеобразования. В данном исследовании мы попытались выяснить, существуют ли различия в механизме углеобразования при разных температурах и в случае разложения других углеводородов, в частности, циклогексана, метилциклогексана, н.гексана, н.гептана по сравнению с бензолом и толуолом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились по такой же методике, как и в предыдущем исследовании [5], т. е. в кварцевом реакторе проточной гетерогенно-каталитической установки с системой косвенного терморегулирования [4, 6, 7], в температурном интервале 500—900° при атмосферном давлении. В качестве катализатора употреблялся тот же силикагель марки КСМ в виде зерен 1—2 *мм*. Для каждого опыта бралась свежая порция катализатора объемом 5 *мл*. Реагирующие вещества (табл. 1) вводились с той же скоростью 4,78 *мл/час*. Каждый опыт продолжался 2 часа. Перед опытом и после опыта прибор промывался азотом. Уголь учитывался с точностью до 0,0001 *г* непосредственным взвешиванием; смолообразные продукты конденсации — по анализу количественно собранного катализата с точностью до 1% от определяемой величины. Газообразные продукты учитывались при помощи автоматического газометра. Патрикеева

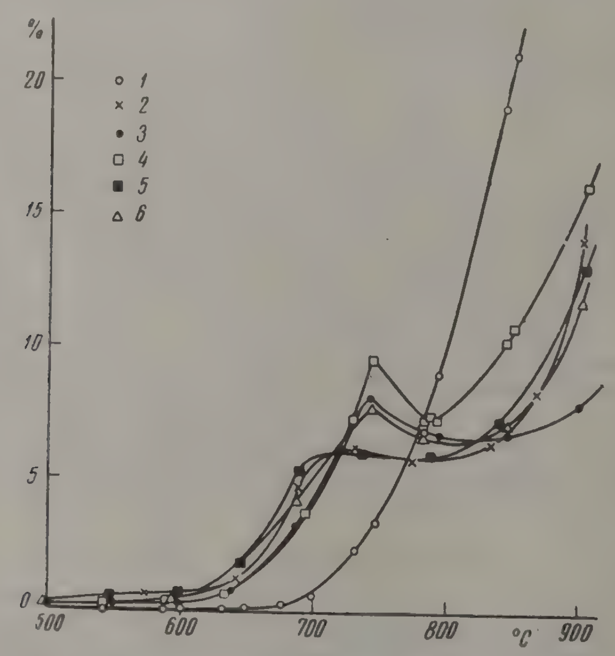
(УГСП), подвергались анализу на аппарате ВТИ и низкотемпературной ректификации на аппарате ЦИАТИМ-51у. Жидкая часть катализата подвергалась разгонке на ректификационной колонке в 30 теоретических тарелок с идентификацией полученных веществ.

Таблица 1

**Константы исходных углеводородов**

| Исходный углеводород | Т. кип. в °С ($p$ в *мм* рт. ст.) | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| Бензол | 79,1 (743) | 0,8790 | 1,5013 |
| Толуол | 109,2 (748) | 0,8669 | 1,4965 |
| Циклогексан | 78,6—78 ,8 (750) | 0,7811 | 1,4272 |
| Метилциклогексан | 99,2—100,4 (761) | 0,7695 | 1,4234 |
| н.Гексан | 68,1—68 ,5 (750) | 0,6599 | 1,3751 |
| н.Гептан | 96,6—98 ,0 (744) | 0,6836 | 1,3879 |

Особенности разложения бензола и толуола на силикагеле не будут здесь обсуждаться, так как им уделено специальное внимание в нашем предыдущем сообщении [5]. В данном обсуждении будут привлекаться лишь те данные по поведению этих веществ, которые необходимы для сравнения с исследованными в этой работе нафтеновыми и парафиновыми углеводородами.




Фиг. 1. Температурный ход углеобразования (превращение введенного углеводорода в уголь в %) при разложении бензола (*1*), циклогексана (*2*), н. гексана (*3*), толуола (*4*), метилциклогексана (*5*) и н.гептана (*6*) на силикагеле

Как следует из фиг. 1, рост скорости углеобразования с повышением температуры в случае циклогексана, метилциклогексана, н.гексана и н.гептана претерпевает задержку в интервале температур 690—825°, специфичном для каждого из этих углеводородов. Задержка хода углеобразования аналогична подобному явлению для толуола и лежит при-

близительно в такой же температурной области, как для толуола и других гомологов бензола. Очевидно, причиной указанной задержки углеобразования в случае исследованных нафтенов и парафинов также является изменение механизма углеобразования, как и в случае алкилбензолов.

Таблица 2

**Результаты анализов контактных газов**

| Исходный углеводород | Температура опыта в °C | Состав контактных газов в об. % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | водород | непредельные | предельные |
| Циклогексан | 690 | 59 | 22 | 19 |
| | 735 | 47 | 24 | 29 |
| | 870 | 41 | 8,5 | 51 |
| н.Гексан | 598 | 4 | 55 | 41 |
| | 741 | 7 | 41 | 52 |
| | 793 | 11 | 30 | 59 |
| Метилциклогексан | 593 | 32 | 49 | 19 |
| | 738 | 46 | 25 | 29 |
| | 904 | 72 | 6 | 22 |
| н.Гептан | 594 | 5 | 78 | 18 |
| | 743 | 7 | 45 | 48 |
| | 845 | 8 | 26 | 66 |

При сопоставлении результатов анализа контактных газов (табл. 2) можно видеть, что количество непредельных углеводородов в газе уменьшается с повышением температуры и особенно резко при температуре выше 750°, а количество предельных — возрастает. Совпадение температурных областей задержки углеобразования и резкого сокращения количества непредельных углеводородов заставляет думать о связи этих двух явлений. По-видимому, низкотемпературный механизм углеобразования в случае указанных двух нафтенов и парафинов имеет своей первой стадией образование непредельных углеводородов из исходных углеводородов и представляет собой поликонденсацию этих непредельных. Большие скорости углеобразования из циклогексана и метилциклогексана при низких температурах по сравнению с н.гексаном и н.гептаном (см. фиг. 1) можно объяснить, по-видимому тем, что исходным материалом для углеобразования в этом случае служит циклогексен, наряду с этиленом и пропиленом, являющимися единственным исходным материалом в случае н.гексана и н.гептана. Это подтверждается результатами ректификации жидкой части катализата. Для низкотемпературных опытов в случае циклогексана и метилциклогексана нами обнаружено до 7% непредельной фракции с т. кип. 82°; $n_D^{20}$ 1,4450, являющейся, очевидно, циклогексеном. В то же время не обнаружено непредельных углеводородов в жидкой части катализата от опытов с н.гексаном и н.гептаном.

Вывод о превращении исходных углеводородов в олефины в первую стадию низкотемпературного углеобразования согласуется с наблюдениями Андреева и Клименок с сотрудниками [8, 9] показавшими, что при крекинге парафиновых углеводородов на алюмосиликатном катализаторе при 520° уголь получается в результате полимеризации олефинов, а также с данными других авторов, указывающих на существенную роль

олефинов при коксообразовании [10—13]. Источником олефинов в низкотемпературном углеобразовании является крекинг исходных углеводородов. Судя по составу углеводородных газов (табл. 3), циклогексан и н.гексан дают при крекинге только углеводороды $C_2$ и $C_3$ *, в то время

Таблица 3

**Результаты ректификации контактных газов на аппарате ЦИАТИМ-51 у**

| Исходный углеводород | Температура в °С | Фракции в об. %: метановая | этан-этиленовая | пропан-пропиленовая | бутан-бутиленовая |
|---|---|---|---|---|---|
| Циклогексан | 743 | 0 | 49 | 51 | 0 |
| н.Гексан | 750 | 5 | 60 | 35 | 0 |
| Метилциклогексан | 740 | 42 | 29 | 29 | 0 |
| н.Гептан | 741 | 45 | 34 | 21 | 0 |

как метилциклогексан и н.гексан наряду с $C_2$ и $C_3$ дают значительные количества метана. Кроме того, образуется циклогексен при дегидрогенизации циклогексана и при крекинге метилциклогексана, проходящем, вероятно, по схеме:

$$C_6H_{11}-CH_3 \rightarrow C_6H_{10} + CH_4$$

В случае расщепления молекул циклогексана и метилциклогексана, судя по составу газов, равновероятны две следующие схемы:

$$1)\ C_6 \rightarrow 3C_2; \qquad C_7 \rightarrow C_1 + 3C_2$$

$$2)\ C_6 \rightarrow 2C_3; \qquad C_7 \rightarrow C_1 + 2C_3$$

В случае же н.гексана и н.гептана вероятность первой схемы больше, чем второй в отношении $^3/_5 : {}^2/_5$.

При сопоставлении данных табл. 2 и 3 можно заключить, что наряду с реакциями крекинга

$$C_6H_{12} \rightarrow \begin{cases} 3CH_2 = CH_2 \\ 2CH_3 - CH = CH_2 \end{cases}; \quad C_7H_{16} \rightarrow \begin{cases} CH_4 + 3CH_2 = CH_2 \\ CH_4 + 2CH_3 - CH = CH_2 \text{ и др.} \end{cases}$$

протекают реакции деструктивного гидрирования

$$C_6H_{12} + H_2 \rightarrow \begin{cases} 3CH_3 - CH_3 \\ 2CH_3 - CH_2 - CH_3 \end{cases}; \quad C_7H_{16} + H_2 \rightarrow \begin{cases} CH_4 + 3CH_3 - CH_3 \\ CH_4 + 2CH_3 - CH_2 - CH_3 \text{ и др.,} \end{cases}$$

так как в газах содержится больше предельных углеводородов, чем требуется по схеме крекинга.

Следовательно, причиной задержки хода углеобразования в интервале температур 690—825° можно считать подавление реакций крекинга, дающих исходный материал для углеобразования, реакциями деструктивного гидрирования. Водород, необходимый для деструктивного гидрирования, освобождается в процессе самого углеобразования. Концентрация водорода в сфере реакции, при 6—8% превращения исходного углеводорода в уголь в момент задержки хода углеобразования, достигает значительной величины (парциальное давление ~ 300 *мм* рт. ст.). Относительные количества водорода в этот момент имеют для изученных

* Такой вывод согласуется с данными Джоста и Мюффлинга [14], показавшими, что при крекинге циклогексана углеводородные газы состоят только из $C_2$ и $C_3$.

углеводородов следующие значения, если для толуола его принять равным единице: циклогексан = 1; метилциклогексан = 1,2; н.гексан = 1,6; н.гептан = 1,7. Из этого следует, что гидрогенолиз метильной группы толуола и разрыв циклогексанового кольца идут приблизительно одинаково легко; гидрогенолиз нормальных парафинов протекает значительно труднее.

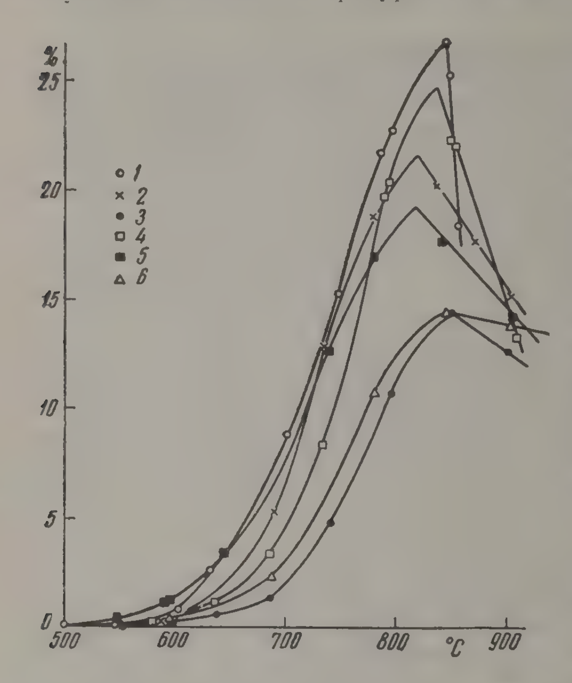
Новый рост скорости углеобразования при дальнейшем подъеме температуры (см. фиг. 1) связан, очевидно, с таким изменением механизма углеобразования, по которому предварительное образование олефинов становится ненужным, т. е. исходным материалом углеобразования оказываются некоторые другие вещества. По-видимому, высокотемпературный механизм углеобразования при разложении четырех указанных веществ представляет собой последовательную дегидроконденсацию насыщенных углеводородов как исходных, так и продуктов их гидрогенолиза с веществом угля, приводящую к постепенной достройке его полициклических структур. Другим возможным путем высокотемпературного углеобразования может быть многостадийная дегидроконденсация бензола и других ароматических углеводородов, предварительно получающихся из исходных веществ. Наиболее вероятно, что имеют место оба направления, причем с увеличением температуры и концентрации водорода второе направление все более уступает место первому.

Предполагать существенную роль свободных алифатических радикалов в высокотемпературном механизме углеобразования в данном случае нельзя. Если бы имело место предварительное образование простейших радикалов ($CH_3$—; $CH_2<$; $CH\ll$; $C_2H_5$— и др.) в качестве первой стадии углеобразования, то отсутствовали бы различия в ходе углеобразования для разных углеводородов, ввиду практически одного и того же состава их смеси в разных случаях. Между тем, как следует из наших наблюдений в случае алкилбензолов [5] и в данной работе, природа углеводорода отражается в специфичном ходе углеобразования как в низко-, так и в высокотемпературном механизме. Существуют резкие различия в ходе углеобразования для бензола, толуола, гидроароматических углеводородов и нормальных парафинов. При этом углеводороды одного класса, циклогексан и метилциклогексан или н.гексан и н.гептан, между собой почти не имеют различий, так как кривые углеобразования практически совпадают, в то время как между их классами, а также бензолом и толуолом — различия явные (см. фиг. 1). Отсутствие различий в поведении циклогексана и метилциклогексана, с одной стороны, и н.гексана и н.гептана, с другой, тоже не говорит в пользу допущения радикальной схемы с промежуточным образованием простейших радикалов. Эти особенности вполне объясняются одинаковым составом исходного материала для углеобразования в каждой из пар веществ при исключении метана (см. табл. 3), который, по-видимому, не является исходным материалом углеобразования в исследованном интервале температур. Так же нельзя объяснить полученные результаты и при предположении предварительного образования сложных радикалов (⬡— ; ⬡—$CH_2$— ; $C_6H_{13}$— ; $C_7H_{15}$— и др.) так как в таком случае должны были бы наблюдаться заметные различия в поведении циклогексана и метилциклогексана, н.гексана и н.гептана, чего нет на самом деле.

Возможность высокотемпературного углеобразования по пути многостадийной дегидроконденсации ароматических соединений, предварительно получающихся из исходных веществ и продуктов их превращения, подтверждается наличием ароматических углеводородов в жидкой и смолообразной части катализата, отмеченным нами. Это вполне согласуется с наблюдениями ряда авторов [15—22], отмечавших образование ароматических веществ при пропускании изучавшихся нами углеводоро-

дов над алюмосиликатными и прочими неметаллическими катализаторами.

Как следует из фиг. 2, скорости образования летучих смолообразных продуктов конденсации для всех исследованных веществ проходят максимумы в области температур 815—845°, в области же смены механизмов углеобразования никаких задержек в ходе их образования не наблюдается. Таким образом, углеобразование и образование летучих смолообразных продуктов конденсации являются в определенной мере независимыми процессами. Как и в случае алкилбензолов [5], объяснением этому факту может служить то, что летучие смолообразные продукты конденсации, являющиеся ароматическими соединениями с молекулярным весом в 2,3,4 и т. д. раз большим, чем исходные углеводороды, не играют существенной роли в процессе углеобразования как исходный материал, что основной прирост угля идет за счет поликонденсации исходных углеводородов и простейших продуктов их предварительного превращения с веществом угля.




Фиг. 2. Температурный ход образования летучих смолообразных продуктов конденсации (превращение введенного углеводорода в %) при разложении бензола (*1*), циклогексана (*2*), н.гексана (*3*), толуола (*4*), метилциклогексана (*5*) и н.гептана (*6*) на силикагеле

В скоростях образования летучих продуктов конденсации проявляется индивидуальность каждого углеводорода, что видно при сравнении кривых на фиг. 2 и данных табл. 4. Наибольшими скоростями образования летучих продуктов конденсации обладает бензол, наименьшими — парафины. По скоростям образования этих продуктов вещества располагаются в ряд:

Таблица 4

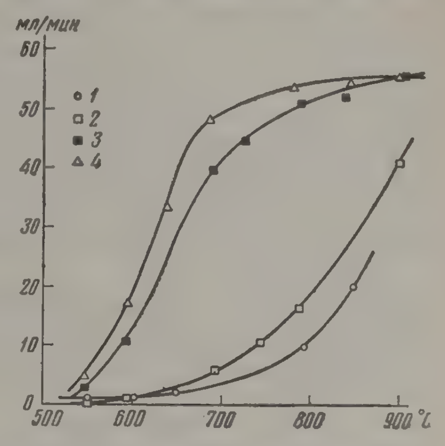
**Максимальные степени превращения углеводородов в летучие смолообразные продукты конденсации**

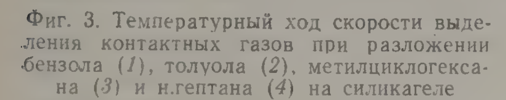
| Углеводород | Максимальное превращение введенного вещества в % | Температурное положение максимума в °C | Углеводород | Максимальное превращение введенного вещества в % | Температурное положение максимума в °C |
|---|---|---|---|---|---|
| Бензол | 27 | 845 | Метилциклогексан | 19 | 815 |
| Толуол | 24 | 825 | н.Гексан | 14 | 845 |
| Циклогексан | 22 | 815 | н.Гептан | 14 | 845 |

$$
\begin{array}{ccccc}
\text{Бензол} & > & \text{циклогексан} & > & \text{н.гексан} \\
\vee & & & & \parallel \\
\text{Толуол} & > & \text{метилциклогексан} & > & \text{н.гептан}
\end{array}
$$

Примерно такая же последовательность соблюдается в скоростях высокотемпературного углеобразования.

Указанная последовательность в распределении скоростей образования продуктов конденсации, являющихся различными ароматическими и полициклическими системами, может быть объяснена тем, что в случае бензола и толуола имеются готовые ароматические ядра, которые и конденсируются; в случае же гидроароматических и парафиновых углеводородов необходима предварительная ароматизация вещества, причем наиболее трудно она должна протекать для парафинов. В согласии с таким объяснением находятся данные о скоростях выделения контактных газов в каждом из случаев (фиг. 3). Скорости образования газов резко возрастают в направлении от бензола и толуола к н.гептану, причем аналогичная картина наблюдается и в случае бензола, циклогексана и н.гексана. Из этого можно заключить, что образование конденсированных продуктов происходит тем труднее, чем большим количеством отходов легких веществ сопровождается этот процесс.



Фиг. 3. Температурный ход скорости выделения контактных газов при разложении бензола (*1*), толуола (*2*), метилциклогексана (*3*) и н.гептана (*4*) на силикагеле

## ВЫВОДЫ

1. Изучен пиролиз циклогексана, метилциклогексана, н.гексана, н.гептана по сравнению с бензолом и толуолом в интервале 500—900° на силикагеле. Подтверждено и в этом случае существование двух различных механизмов углеобразования: низкотемпературного — до температуры 690—745° и высокотемпературного — при температуре выше 785—825°, имеющих свои специфические особенности для каждого из углеводородов.

2. Процесс углеобразования во всех изученных случаях представляет поликонденсацию либо исходных углеводородов, либо некоторых продуктов их предварительного превращения.

3. Процесс углеобразования идет в основной своей массе за счет поликонденсации исходного для углеобразования материала с веществом угля. Свободные алифатические радикалы не имеют существенного значения в качестве исходного для углеобразования материала.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Эллис, Химия углеводородов нефти и их производных, ОНТИ, М., 1936.
2. П. П. Борисов, Е. М. Шахназарова и Е. И. Марголис, Ж. общ. химии **4**, 1385 (1934).
3. И. С. Рафалькес. Исследование процесса сажеобразования при термическом разложении метана, Диссертация, М., 1951.
4. А. П. Руденко, Дегидрогенизационная конденсация ароматических углеводородов, Диссертация, М., 1953.
5. А. П. Руденко, А. А. Баландин и И. И. Гращенко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 605.

6. А. П. Руденко и Т. А. Словохотова. Заводск. лаборатория **21**, [1], 121 (1955).
7. А. П. Руденко, Авторское свид. № 110002, 19.9 1956; Система косвенного автоматического регулирования температуры в электрических печах, Изд. ВИНИТИ, № П-58-102/11 (1958).
8. Е. А. Андреев, Б. В. Клименок, О. В. Крылов, Т. И. Андрианова, С. З. Рогинский и М. М. Сахаров, Докл. АН СССР **96**, 781 (1954).
9. Б. В. Клименок, Е. А. Андреев и В. А. Гордеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 525.
10. А. А. Баландин и Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии **15**, 139 (1942).
11. Р. Д. Оболенцев, Проблемы кинетики и катализа **6**, 252 (1949).
12. R. W. Blue, C. J. Engle, Industr. and Engng Chem. **43**, 494 (1951).
13. R. E. McMahon, Industr. and Engng Chem. **47**, 844 (1955).
14. W. Jost, L. Müffling, Z. Elektrochem. **47**, 766 (1941).
15. R. A. Worstall, A. W. Burwell, Amer. Chem. J. **19**, 815 (1897).
16. A. Mailhe, Chemistry and Industry **29**, 759 (1933).
17. А. Ф. Добрянский, Уч. зап. ЛГУ, **1**, 1 (1935).
18. А. Николаева и А. В. Фрост, Ж. общ. химии **13**, 733 (1943).
19. Г. Н. Маслянский, Е. И. Межебовская и Т. С. Берлин, Ж. общ. химии **16**, 1823 (1946).
20. Г. Н. Маслянский и Т. С. Берлин, Ж. общ. химии **16**, 1643 (1946).
21. А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк и Сюй Кан, Докл. АН СССР **105**, 716 (1955).
22. М. Н. Шарапов и Т. В. Скляр, Научн. зап. Львовского политехн. ин-та, в. 28, 170 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Л. И. АВРАМЕНКО* и *Р. В. КОЛЕСНИКОВА*

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

## СООБЩЕНИЕ 2. ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОТ ТРЕТЬЕЙ ЧАСТИЦЫ

В первой части [1] настоящей работы изложены метод и результаты измерений констант скоростей рекомбинации этильных радикалов и констант скорости взаимодействия этильных радикалов с молекулярным кислородом при постоянной концентрации третьей частицы. В настоящей статье излагаются результаты исследования при разных концентрациях третьей частицы.

Для решения вопроса о роли третьей частицы в процессах рекомбинации этильного радикала и его взаимодействия с молекулой кислорода необходимо знать зависимость от давления как суммы $k_0 + k_0'''(C_2H_5)_0$, так и величин $k_1$ или $k_2(M)$ или суммы $k = k_1 + k_2(M)$. С этой целью были проведены описанным выше методом [1] несколько серий опытов при разных давлениях в интервале от 2 до 11,5 *мм*. На фиг. 1 представлены результаты этих опытов, где по оси абсцисс отложены давления в миллиметрах ртутного столба, а по оси ординат — величины $k_0'''$. Из фиг. 1 видно, что в исследуемом интервале давлений константа квадратичной гибели $k_0'''$, пропорциональна давлению.

Фиг. 1. Опытная зависимость от давления эффективной константы скорости гибели этильных радикалов

Для понимания связи величины $k_0'''$ с давлением рассмотрим схему механизма квадратичной рекомбинации этильных радикалов. Если учесть следующие процессы и принять самую общую схему

$$C_2H_5 + C_2H_5 \begin{cases} \longrightarrow C_4H_{10}^* & k_1'' \\ \xrightarrow{M} C_4H_{10} + M^* & k_2'' \\ \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4 & k_3'' \end{cases}$$

$$C_4H_{10}^* \longrightarrow C_2H_5 + C_2H_5 \quad k_4''$$

$$C_4H_{10}^* + M \longrightarrow C_4H_{10} + M \quad k_5''$$

$$C_4H_{10}^* \longrightarrow C_2H_6 + C_2H_4 \quad k_6''$$

$$C_4H_{10}^* \longrightarrow C_4H_{10} + h\nu \quad k_7''$$

где $k_1''$, $k_2''$, и т. д. — константы скорости соответствующих элементарных реакций; $C_4H_{10}^*$ — молекула бутана, богатая энергией; $M$ — третья частица,

то из условия стационарности

$$\frac{d\,(C_4H_{10}^*)}{dt}=0 \tag{1}$$

получим

$$k_1''\,(C_2H_5)^2=(C_4H_{10}^*)\,(k_4''+k_5''M+k_6''+k_7''). \tag{2}$$

Для суммарной скорости исчезновения радикала $C_2H_5$, согласно схеме, справедливо

$$\frac{d\,(C_2H_5)}{dt}=-2k_s(C_2H_5)^2+2k_4''\,(C_4H_{10}^*), \tag{3}$$

где

$$k_s=k_1''+k_2''M+k_3''.$$

Подставив значение $C_4H_{10}^*$ из (2), получим

$$\frac{d\,(C_2H_5)}{dt}=-k_0'''(C_2H_5)^2,$$

где

$$k_0'''=\frac{2k_1''\,(k_6''+k_7''+k_5''M)}{k_4''+k_6''+k_7''+k_5''M}+2k_3''+2k_2''M \tag{4}$$

Из формулы (4) видна структура и зависимость от давления эффективной константы квадратичной гибели этильного радикала при принятии приведенной схемы механизма гибели. Графическое изображение этой функции в координатах $k_0'''$ и $M$ зависит от соотношения констант $k_2''$; $k_1''$; $k_6''$ и $k_3''$. Однако при любых соотношениях констант возможны два типа графиков: либо прямая линия, либо кривая, стремящаяся к пределу. Рассмотрение функции [4] показало следующее:

1) Прямая линия получается только в случае

$$k_2''M\gg k_1''\left(\frac{k_6''+k_7''+k_5''M}{k_4''+k_6''+k_7''+k_5''M}\right)$$

2) Кривая с насыщением получается при условии:

$$k_2''M\ll k_1''\left(\frac{k_6''+k_7''+k_5''M}{k_4''+k_6''+k_7''+k_5''M}\right)$$

3) Как прямая, так и кривая линии могут выходить как из начала координат, так и отсекать на оси ординат отрезок.

4) Отсечение заметных отрезков на оси ординат происходит только в том случае, если $k_3''$ сравнимо с

$$\frac{k_1''\,(k_6''+k_7''+k_5''M)}{(k_4''+k_6''+k_7''+k_5''M}$$

или если $k_6''+k_7''$ сравнимо и больше $k_5''M$.

На фиг. 2 изображены различные виды функции $k_0'''=f(M)$, вычисленные по формуле (4) для разных соотношений констант. Концентрация третьей частицы ($M$) здесь выражена давлением $p$ при $T=421$°K. При вычислении всех кривых приняты такие значения констант $k_1''$, $k_4''$ и $k_5''$ и такие их одинаковые для всех кривых соотношения, чтобы расчетные кривые можно было сравнивать с опытными в интересующем нас интервале давлений от 1 до 12 *мм* рт. ст.

Кривая *1* получена при условиях

$$k_2''(M) \ll k_1'' \frac{(k_6'' + k_7'' + k_5''M)}{k_4'' + k_6'' + k_7'' + k_5''M} \text{ и } k_3'' \approx k_2''(M)$$

Кривая *2* получена при условиях

$$k_2''(M) \ll k_1'' \frac{(k_6'' + k_7'' + k_5''M)}{(k_4'' + k_6'' + k_7'' + k_5''M)} \text{ и } k_3'' = 0,1k_1''$$

Кривая *3* рассчитана при условиях

$$k_2''(M) = k_1'' \frac{(k_6'' + k_7'' + k_5''M)}{(k_4'' + k_6'' + k_7'' + k_5''M)} \text{ и } k_3'' \ll k_2''(M)$$

Кривая *4* получена при условиях

$$k_2''(M) = k_1'' \frac{(k_6'' + k_7'' + k_5''M)}{(k_4'' + k_6'' + k_7'' + k_5'M)} \text{ и } k_3''=0,1k_1'$$

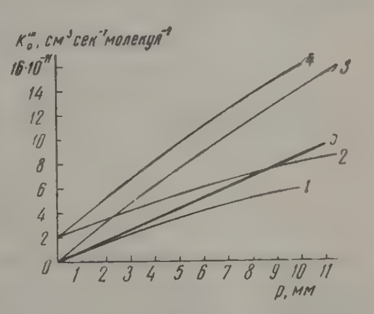
Прямая *5* получена при условиях

$$k_2''(M) \gg k_1'' \frac{k_6'' + k_7'' + k_5''M}{k_4'' + k_6'' + k_7 + k_5''M}$$

$$\text{и } k_3'' \ll k_1''$$

Сравнивая опытную прямую (фиг. 1) с различными видами вычисленных по формуле (4) кривых (фиг. 2), можно видеть, что опытная прямая близка к расчетной прямой *5* на фиг. 2. Иначе говоря, можно заключить, что квадратичная гибель этильного радикала, в основном, осуществляется по тримолекулярному закону с константой $k_2''$. Таким образом, эффективная константа квадратичной гибели $k_0'''$ может быть выражена через константу $k_2''$, если в формуле [4] первыми двумя слагаемыми пренебречь. Следовательно

$$k_0''' = 2k_2''(M) \qquad (5)$$




Фиг. 2. Расчетные возможные случаи зависимости от давления эффективной константы скорости гибели этильных радикалов:

*1* — случай преобладания бимолекулярных реакций рекомбинации; *2* — случай преобладания бимолекулярных реакций рекомбинации при наличии бимолекулярной реакции диспропорционирования; *3* — случай равенства тримолекулярных констант скорости реакций с бимолекулярной константой рекомбинации; *4* — случай тот же, что и *3*, но при наличии заметной бимолекулярной реакции диспропорционирования; *5* — случай преобладания тримолекулярной реакции рекомбинации

Уравнение (5) — есть уравнение прямой, представленной на фиг. 1. Следовательно, из фиг. 1 можно по тангенсу угла наклона прямой получить приближенное значение константы $k_2''$. Таким путем из фиг. 1 получается:

$$k_2'' \approx 3 \cdot 10^{-28} см^6 \cdot сек^{-1}$$

Это значение величины $k_2''$ найдено для случая, когда третья частица—молекула $H_2$.

Полученный нами вывод о преобладании тримолекулярного процесса, определяющего эффективную гибель этильного радикала, находится в хорошем согласии с опытами других авторов [2, 3], хотя Бринтон и Стеси [2] делают вывод, не согласующийся с нашим. Бредли, Мельвиль и Робб [3] при получении радикала $C_2H_5$ фотолизом диэтилртути и добавках неона в пределах от 0 до 200 *мм* рт. ст. наблюдали отчетливый

рост отношения бутан:этан с ростом давления неона. Этот рост отношения авторы объясняют зависимостью константы скорости образования бутана от давления. Бринтон и Стеси [2] исследовали влияние третьей частицы (диэтилкетона) на рекомбинацию этильных радикалов при фотолизе диэтилкетона. Эти авторы наблюдали на опыте зависимость от давления отношения бутан : этан, но объясняют это зависимостью от давления скорости образования этана, а не бутана, предполагая наличие преимущественного образования этана на поверхности. Если принять другое возможное объяснение наблюдавшихся в опытах Бринтона и Стеси [2] закономерностей, а именно, что скорость образования бутана идет при тройных столкновениях и зависит от концентрации третьей частицы, а скорость образования этана определяется объемным бимолекулярным процессом, не требующим третьей частицы, то несогласие выводов отпадает.

В поддержку вывода о преобладании тримолекулярного процесса рекомбинации этильного радикала в области давлений от 2 до 11,5 *мм* можно привести также количественную сторону наблюдений. Допустим, мы ошиблись в том, что опытную прямую *1* приняли за прямую, а что на самом деле эта не прямая, а лишь начальный прямолинейный участок кривой, не достигшей загиба и насыщения. Иначе говоря, допустим, что тримолекулярный процесс не играет роли. В таком случае зависимость $k_0'''$ от давления или $M$ будет выражаться не формулой (4), а

$$k_0''' = 2k_1'' \frac{k_6'' + k_7'' + k_5''(M)}{k_4'' + k_6'' + k_7'' + k_5''(M)}\,. \tag{6}$$

Если взять обратные значения правой и левой частей равенства (6), то получим

$$\frac{1}{k_0'''} = \frac{1}{2k_1''}\left(1 + \frac{k_4''}{k_6'' + k_7'' + k_5''M}\right) \tag{7}$$

или в случае $k_6'' + k_7'' \ll k_5''M$ получим

$$\frac{1}{k_0'''} = \frac{1}{2k_1''} + \frac{k_1''}{2k_1''k_5''(M)} \tag{8}$$

Обращаясь к опытным данным, представленным на фиг. 3, где на осях координат отложены опытные величины $1/k_0'''$ и $1/p$, видим, что график представляет собой прямую линию, что свидетельствует о справедливости неравенства $k_6'' + k_7'' \ll k_5''M$. Кроме того, прямая не отсекает отрезка на оси ординат, а идет из начала координат. Поэтому можно записать неравенство:

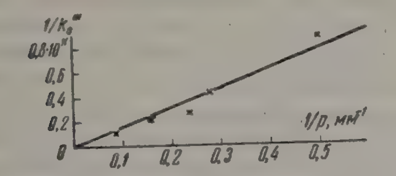
$$\frac{1}{2k_1''} < 0{,}01 \cdot 10^{11}$$

или

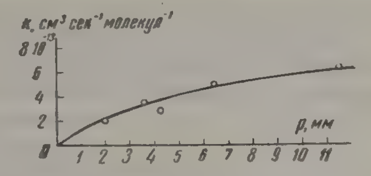
$$2k_1'' > 10^{-9}$$

Но такое неравенство не может быть, поскольку любая константа бимолекулярного процесса не может быть более, чем $10^{-10}$ *см*$^3 \cdot$ *сек*$^{-1}$. Следовательно, допущение о пренебрежимости тримолекулярного процесса при рекомбинации этильных радикалов противоречит количественным данным опыта. Такая количественная оценка опытных измерений лишний раз указывает на преобладание тримолекулярного механизма рекомбинации этильного радикала. Следует отметить также, что при более высоких давлениях, как это вытекает из формулы [4], преобладание тримолекулярного механизма будет тем более сохраняться.

На фиг. 4 представлена зависимость эффективной константы скорости $k$ реакции этильных радикалов с молекулой кислорода от давления. Из фиг. 4 видно, что взаимодействие этильного радикала с молекулой кислорода в исследованном интервале давлений идет с участием третьей частицы. Однако пропорциональной зависимости величины




Фиг. 3. Опытная зависимость величин $1/k_0'''$ от $1/p_{H_2}$ для рекомбинации этильных радикалов




Фиг. 4. Опытная зависимость от давления эффективной константы скорости реакции этильного радикала с молекулой кислорода

$k$ от давления на всем интервале давлений не получается. Для выяснения связи величины $k$ с давлением рассмотрим схему механизма взаимодействия этильного радикала с молекулярным кислородом. Учитывая все мыслимые процессы и принимая самую общую схему

$$C_2H_5 + O_2 \begin{cases} \longrightarrow C_2H_5O_2^* & k_1' \\ \xrightarrow{+M} C_2H_5O_2 + M & k_2'M \end{cases}$$

$$C_2H_5O_2^* \longrightarrow C_2H_5 + O_2 \qquad k_4'$$

$$C_2H_5O_2^* + M \longrightarrow C_2H_5O_2 + M \qquad k_5'$$

$$C_2H_5O_2^* \longrightarrow C_2H_5O_2 + h\nu \qquad k_7'$$

$$C_2H_5O_2^* \longrightarrow \text{продукты распада} \qquad k_6'$$

$$C_2H_5O_2^* + RH \longrightarrow C_2H_5OOH + R \qquad k_8'$$

$$C_2H_5O_2 + RH \longrightarrow C_2H_5OOH + R \qquad k_9'$$

и, применив условия стационарности

$$\frac{d\left(C_2H_5O_2^*\right)}{dt} = 0,$$

получим

$$k_1'(C_2H_5)(O_2) = (C_2H_5O_2^*)\left[k_4' + k_5'M + k_7' + k_6' + k_8'(RH)\right]$$

Для суммарной скорости взаимодействия радикала $C_2H_5$ с $O_2$ получим

$$\frac{\partial (C_2H_5)}{\partial t} = -k_1'(C_2H_5)(O_2) - k_2'M(C_2H_5)(O_2) + k_4'\left(C_2H_5O_2^*\right). \tag{9}$$

Подставив значение $C_2H_5O_2^*$, получим

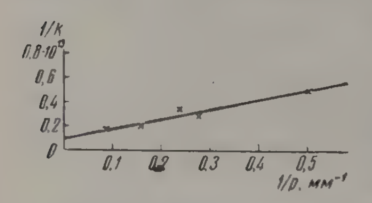
$$-\frac{\partial (C_2H_5)}{\partial t} = k_1'(C_2H_5)(O_2) + k_2'M(C_2H_5)(O_2) - k_4'\frac{k_1'(C_2H_5)(O_2)}{k_4' + k_5'M + k_7' + k_6' + k_8'(RH)}$$

Следовательно, эффективная константа скорости взаимодействия этильного

радикала с молекулой кислорода $k$ имеет следующую структуру

$$k = k_2'M + \frac{k_1'\left[k_6' + k_7' + k_8'(RH) + k_5'M\right]}{k_4' + k_6' + k_7' + k_8'(RH) + k_5'M}. \quad (10)$$

Сравнивая выражение (10) с выражением (4), полученным выше, легко видеть, что оба эти выражения имеют одинаковую структуру зависимости от давления. Поэтому графическое изображение формулы (10) отражает также фиг. 2. Сравнивая полученную экспериментально зависимость эффективной константы скорости реакции этильного радикала с молекулой $O_2$ от давления (фиг. 4) с теоретической зависимостью, вытекающей из общей схемы реакции (фиг. 2), можно видеть, что в исследованном интервале давлений имеет место преобладание бимолекулярной реакции с контантой $k_1'$ над реакцией тримолекулярной с константой $k_2'$. Полученные экспериментальные данные (фиг. 4) позволяют, кроме уже измеренной эффективной константы $k$, определить величину константы $k_1'$, представляющую собой константу скорости бимолекулярного процесса $C_2H_5 + O_2 \xrightarrow{k_1'} C_2H_5O_2^*$, а также отношение констант скоростей $k_4'/k_5'$. Кроме того, эти экспериментальные данные позволяют оценить также верхнюю границу константы $k_2'$.




Фиг. 5. Опытная зависимость величин $1/k$ от $1/p_{H_2}$ для реакции этильных радикалов с молекулой кислорода

На фиг. 5, где по оси абсцисс отложены величины $1/p$, а по оси ординат $1/k$, представлена в ином виде зависимость константы $k$ от давления $p$, получилась прямая линия. Чтобы получить аналитическое выражение этой зависимости, необходимо взять обратные величины левой и правой частей уравнения (10). Поскольку на опыте получается прямая, то уравнение должно представлять собой уравнение прямой. Такое уравнение получается при наличии следующих двух условий:

1) $k_6' + k_7' + k_8'(RH) \ll k_5'M$.

2) $k_2'(k_4' + k_5'M) \ll k_1'k_5'$

Таким образом получаем

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1'} + \frac{k_4'}{k_1'k_5'M} \quad (11)$$

Следовательно, из тангенса угла наклона прямой на фиг. 5 получается значение произведения $k_4'/k_1'k_5'$. По отрезку на оси ординат получаем значение $k_1'$, а следовательно и значение $k_4'/k_5'$. Таким путем получены: $k_1' = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$ *см*$^3 \cdot$*сек*$^{-1}$; $k_4'\,k_5' = 2 \cdot 10^{-17}$ *см*$^{-3}$. Отношение $k_4'/k_5'M$ — есть отношение скорости распада к скорости стабилизации богатого энергией перекисного радикала. Это отношение зависит от концентрации третьей частицы. В случае, когда третьей частицей является молекула $H_2$, величина отношения равна 8,65, 0,865 и 0,0865 при $p$, равном 1,10 и 100 *мм* рт. ст. соответственно. Следовательно, можно сказать, что если при давлениях от 1 до 10 *мм* от 90 до 50% богатых энергией радикалов $C_2H_5O_2^*$ распадается, то при $p_{H_2} = 100$ *мм* $\sim 90\%$ этих радикалов стабилизируется в нормальный перекисный радикал.

Для оценки из опытных данных верхней границы константы $k_2'$ исходим из следующих соображений: константа $k$, согласно формуле (10), определя-

ется двумя слагаемыми, одно из которых $k_2'M$. Поскольку ранее было показано, что в условиях наших опытов при $M = 11,5$ *мм* рт. ст. осуществляется условие $k \gg k_2'M$, то $k_2' \ll 2,3 \cdot 10^{-30}$ *см*$^6 \cdot$*сек*$^{-1}$, поскольку $k/M = 2,3 \cdot 10^{-30}$ *см*$^6 \cdot$*сек*$^{-1}$.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована зависимость константы скорости рекомбинации этильных радикалов от давления. Рекомбинация этильных радикалов осуществляется по закону тримолекулярных реакций. Определено абсолютное значение константы.

2. Исследована зависимость от давления в интервале от 1 до 13 *мм* рт. ст. эффективной константы скорости реакции этильных радикалов с молекулярным кислородом.

3. Определена константа (абсолютное значение) скорости бимолекулярной реакции образования богатого энергией радикала $C_2H_5O_2^*$ из радикала $C_2H_5$ и молекулы $O_2$.

4. Найдена верхняя граница тримолекулярной константы скорости реакции образования нормального радикала $C_2H_5O_2$ из радикала $C_2H_5$ и молекулы $O_2$ для случая, когда третьей частицей является молекула $H_2$.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 806.
2. R. K. Brinton, E. W. R. Steacie, Can. J. Chem. **33**, 1840 (1955).
3. J. N. Bradley, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Roy. Soc. **236**, 316 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*И. И. ЛЕВИЦКИЙ и М. Г. ГОНИКБЕРГ*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА.

## СООБЩЕНИЕ 2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА ОТ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА, ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРЕН $WS_2$

В нашей предыдущей работе [1] приведены результаты исследования изомеризации циклогексана в метилциклопентан в присутствии сернистого вольфрама в проточной системе под давлением водорода. Из этих результатов следовало, что влияние давления водорода на скорость изомеризации циклогексана зависит от температуры. При 320 и 340° повышение общего давления от 50 до 250 *атм* при постоянстве скоростей подачи циклогексана и водорода приводит к уменьшению глубины изомеризации; при 370° выходы продукта реакции изменяются незначительно, но резко возрастают с давлением при 400 и 430°. В интервале температур 320—430° порядок реакции по циклогексану оказался равным 0,4. При 430° константа скорости реакции не зависела от парциального давления водорода, и, следовательно, наблюдавшееся возрастание степени изомеризации циклогексана с повышением общего давления было обусловлено увеличением времени контакта, которое при постоянных скоростях подачи изменяется пропорционально общему давлению. При 320 и 340° константа скорости реакции уменьшалась с ростом парциального давления водорода. Изменение характера зависимости константы скорости изомеризации циклогексана от парциального давления водорода при увеличении температуры от 320 до 430° могло быть обусловлено переходом реакции из кинетической области в диффузионную. Выяснение этого вопроса и явилось предметом настоящего исследования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

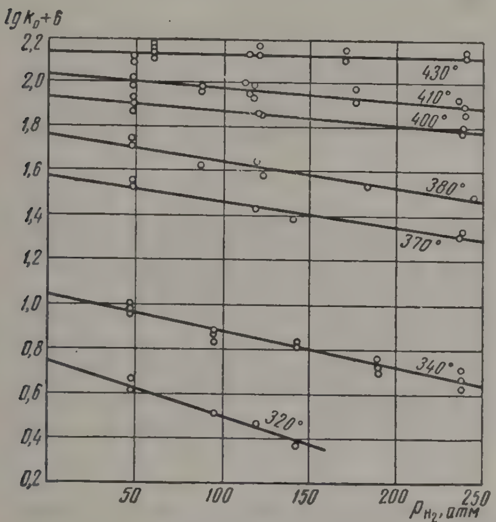
Переход из кинетической области в диффузионную можно установить по изменению величины кажущейся энергии активации с температурой. С этой целью были проведены серии опытов при 320, 340, 380, 410 и 430° и различных парциальных давлениях водорода (табл. 1) *. На фиг. 1 нанесены значения логарифмов констант скорости ($\lg k_{pH_2}$) против парциальных давлений водорода. Эти опыты проведены на том же образце промышленного катализатора, который использовался в работе [1]. Константы скорости в [1] и в настоящей работе при 340 и 430° оказались весьма близкими друг к другу. Поэтому на фиг. 1 приведены также логарифмы констант скорости при 340, 370, 400 и 430°, вычисленные по данным работы [1]. Из рассмотрения фиг. 1 следует,

* Аппаратура и методика исследования описаны ранее [1].

что при всех исследованных температурах зависимость логарифма константы скорости от парциального давления водорода может быть приближенно описана следующим уравнением:

$$\lg k_{p_{H_2}} = \lg k_0 - c p_{H_2} \tag{1}$$

где $k_0$ — экстраполированное к $p_{H_2} = 0$ значение константы скорости реакции; $c$ — эмпирическая константа, зависящая от температуры.




Фиг. 1. Зависимость логарифма константы скорости реакции от парциального давления водорода $k$ — в $(M/см)^{0,6} \cdot сек^{-1}$

Фиг. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции от температуры:

1—$k_0$; 2—$k_{50\,атм}$; 3—$k_{150\,атм}$; 4—$k_{250\,атм}$

На основании (1) и найденного в [1] порядка реакции по циклогексану (см. выше) можно написать следующее уравнение для скорости реакции $w$ во всем исследованном интервале температур и давлений:

$$w = k_0 p^{0,4}_{C_6H_{12}} e^{-dp_{H_2}} \tag{2}$$

где $d = 2{,}303\ c$.

Значения $\lg k_0$ при различных температурах определялись экстраполированием прямых фиг. 1 к $p_{H_2} = 0$, а значения $d$ — по углам наклона этих прямых. Найденные величины $k_0$ и $d$ приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 следует, что значение константы $d$ уменьшается с повышением температуры и становится близким к нулю при 430°.

На фиг. 2 значения $\lg k_0$ нанесены против $1/T$ (кривая *1*). Из рассмотрения фиг. 2 видно, что в интервале температур 320—380° зависимость $\lg k_0$ от $1/T$ выражается прямой. Кажущаяся энергия активации реакции, рассчитанная по углу наклона этой прямой, оказалась равной 30 *ккал/М*. Большое абсолютное значение этой величины позволяет предположить отсутствие существенного влияния диффузионных факторов на скорость реакции.

Увеличение температуры выше 380° приводит к перегибу прямой с резким уменьшением угла наклона, что позволяет сделать вывод о переходе реакции в диффузионную или переходную область. Порядок реакции $n$ по циклогексану при 430°, равный 0,4, свидетельствует в

Таблица 1

**Изомеризация циклогексана**

| Номер опыта | Парциальное давление в *атм* | | Скорость в *М/час* | | τ в сек.* | Разбавление $H_2:C_6H_{12}$ | Состав катализата в вес.%*** | | | | | $k p_{H_2} \cdot 10^6$ $(М/см^3)^{0,6} \cdot сек^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_6H_{12}$ | $H_2$ | $C_6H_{12}$ | $H_2$ | | | $C_6H_{12}$ | $C_5H_9CH_3$ *a* | $C_6H_{14}$ *b* | *a+b* | $\frac{b}{a+b} \cdot 100$ | |
| | | | | | | **320°** | | | | | | |
| 205 | 2,41 | 47,6 | 0,0670 | 1,33 | 199 | 19,8 | 70,8 | 27,6 | 1,6 | 29,2 | 5,5 | 4,06 |
| 212 | 2,45 | 47,6 | 0,0665 | 1,29 | 204 | 19,4 | 67,5 | 31,1 | 1,4 | 32,5 | 4,4 | 4,55 |
| 209 | 2,47 | 95,0 | 0,0686 | 2,64 | 200 | 38,5 | 76,8 | 21,7 | 1,5 | 23,2 | 6,4 | 3,22 |
| 210 | 2,50 | 119 | 0,0692 | 3,28 | 201 | 47,4 | 79,1 | 19,8 | 1,1 | 20,9 | 5,3 | 2,90 |
| 208 | 2,46 | 143 | 0,0696 | 4,06 | 195 | 58,3 | 83,8 | 15,3 | 0,9 | 16,2 | 5,5 | 2,29 |
| | | | | | | **340°** | | | | | | |
| 201 | 2,38 | 47,6 | 0,134 | 2,68 | 95,4 | 20,0 | 66,3 | 31,8 | 1,9 | 33,7 | 5,6 | 9,68 |
| 206 | 2,45 | 47,6 | 0,134 | 2,60 | 98,2 | 19,4 | 66,8 | 31,1 | 2,1 | 33,2 | 6,3 | 9,39 |
| 186 | 2,34 | 95,2 | 0,136 | 5,50 | 93,0 | 40,5 | 73,8 | 25,1 | 1,1 | 26,2 | 4,2 | 7,47 |
| 197 | 2,44 | 95,1 | 0,138 | 5,37 | 95,0 | 38,9 | 76,0 | 22,5 | 1,5 | 24,0 | 6,3 | 6,93 |
| 191 | 2,30 | 143 | 0,129 | 8,00 | 95,7 | 62,0 | 76,8 | 21,8 | 1,4 | 23,2 | 6,0 | 6,30 |
| 193 | 2,41 | 143 | 0,129 | 7,63 | 100 | 59,2 | 76,8 | 21,8 | 1,4 | 23,2 | 6,0 | 6,26 |
| 189 | 2,50 | 190 | 0,138 | 10,5 | 97,3 | 76,0 | 80,0 | 18,6 | 1,4 | 20,0 | 7,0 | 5,62 |
| 199 | 2,46 | 190 | 0,134 | 10,4 | 98,3 | 77,6 | 80,8 | 17,5 | 1,7 | 19,2 | 8,8 | 5,25 |
| 194 | 2,31 | 237 | 0,128 | 13,2 | 96,7 | 103 | 83,0 | 15,9 | 1,1 | 17,0 | 6,5 | 4,52 |
| 204 | 2,28 | 237 | 0,141 | 4,7 | 86,7 | 104 | 83,1 | 15,5 | 1,4 | 16,9 | 8,3 | 5,07 |
| | | | | | | **380°** | | | | | | |
| 211 | 2,41 | 47,6 | 0,911 | 18,0 | 13,3 | 19,7 | 72,9 | 26,2 | 0,9 | 27,1 | 3,3 | 53,1 |
| 218 | 2,39 | 47,6 | 0,869 | 17,3 | 13,9 | 19,9 | 72,9 | 26,3 | 0,8 | 27,1 | 3,0 | 51,2 |
| 214 | 2,49 | 87,5 | 0,898 | 31,6 | 14,0 | 35,2 | 77,9 | 21,2 | 0,9 | 22,1 | 4,1 | 41,8 |
| 213 | 2,47 | 123 | 0,901 | 44,7 | 13,8 | 49,6 | 79,7 | 19,1 | 1,2 | 20,3 | 5,9 | 38,3 |
| 217 | 4,82 | 120 | 0,888 | 22,2 | 27,3 | 25,0 | 70,3 | 27,3 | 2,4 | 29,7 | 8,1 | 43,4 |
| 216 | 4,99 | 185 | 0,917 | 34,0 | 27,4 | 37,1 | 76,4 | 21,4 | 2,2 | 23,6 | 9,3 | 34,7 |
| 215 | 5,08 | 245 | 0,926 | 44,6 | 27,6 | 48,2 | 79,2 | 18,8 | 2,0 | 20,8 | 9,6 | 30,5 |
| | | | | | | **410°**** | | | | | | |
| 223 | 2,43 | 47,6 | 1,49 | 29,0 | 7,89 | 19,6 | 69,9 | 29,1 | 1,0 | 30,1 | 3,3 | 98,3 |
| 225 | 2,57 | 87,4 | 1,49 | 50,5 | 8,34 | 34,0 | 70,4 | 28,0 | 1,6 | 29,6 | 5,4 | 94,5 |
| 226 | 2,65 | 122 | 1,54 | 71,1 | 8,29 | 46,1 | 73,5 | 23,9 | 2,6 | 26,5 | 9,8 | 85,8 |
| 224 | 9,65 | 115 | 1,51 | 18,0 | 30,9 | 12,0 | 55,0 | 41,3 | 3,7 | 45,0 | 8,2 | 89,8 |
| 229 | 9,96 | 180 | 1,51 | 27,3 | 31,8 | 18,1 | 57,4 | 35,4 | 7,2 | 42,6 | 17,0 | 83,3 |
| 228 | 10,1 | 240 | 1,52 | 36,0 | 32,1 | 23,8 | 62,3 | 30,8 | 6,9 | 37,7 | 18,3 | 72,9 |
| 235 | 2,50 | 47,5 | 1,56 | 29,6 | 7,74 | 19,0 | 68,6 | 29,5 | 1,9 | 31,4 | 6,1 | 107 |
| 236 | 2,96 | 87,0 | 1,58 | 46,5 | 9,01 | 29,4 | 70,9 | 26,3 | 2,8 | 29,1 | 9,6 | 93,4 |
| 230 | 2,71 | 122 | 1,63 | 73,6 | 8,00 | 45,2 | 73,0 | 24,0 | 3,0 | 27,0 | 11,1 | 92,1 |
| 234 | 13,1 | 112 | 2,43 | 20,7 | 26,0 | 8,54 | 63,5 | 32,7 | 3,8 | 36,5 | 10,4 | 101 |
| 231 | 12,8 | 177 | 2,34 | 32,3 | 26,4 | 13,8 | 64,4 | 30,0 | 5,6 | 35,6 | 15,7 | 95,8 |
| 232 | 13,0 | 237 | 2,32 | 42,3 | 27,0 | 18,3 | 66,9 | 26,8 | 6,3 | 33,1 | 19,0 | 87,3 |
| | | | | | | **430°** | | | | | | |
| 219 | 5,46 | 59,5 | 2,18 | 23,8 | 11,7 | 10,9 | 63,3 | 35,0 | 1,7 | 36,7 | 4,6 | 131 |
| 222 | 5,54 | 59,5 | 2,25 | 24,1 | 11,5 | 10,7 | 61,9 | 36,4 | 1,7 | 38,1 | 4,5 | 140 |
| 227 | 5,40 | 59,6 | 2,19 | 24,2 | 11,5 | 11,0 | 60,4 | 37,0 | 2,6 | 39,6 | 6,6 | 145 |
| 241 | 5,55 | 59,5 | 2,26 | 24,3 | 11,5 | 10,7 | 60,6 | 36,5 | 2,9 | 39,4 | 7,4 | 147 |
| 221 | 10,4 | 115 | 2,19 | 24,0 | 22,3 | 11,0 | 53,2 | 43,0 | 3,8 | 46,8 | 8,3 | 134 |
| 220 | 9,99 | 172 | 2,10 | 36,1 | 22,3 | 17,2 | 53,4 | 41,5 | 5,1 | 46,6 | 10,9 | 130 |
| 233 | 10,9 | 171 | 2,36 | 37,0 | 21,7 | 15,7 | 53,5 | 38,3 | 8,2 | 46,5 | 17,6 | 140 |

* τ — условное время контакта.

** Активность катализатора в опытах 223—229 была несколько меньшая, нежели активность его в опытах 230—236.

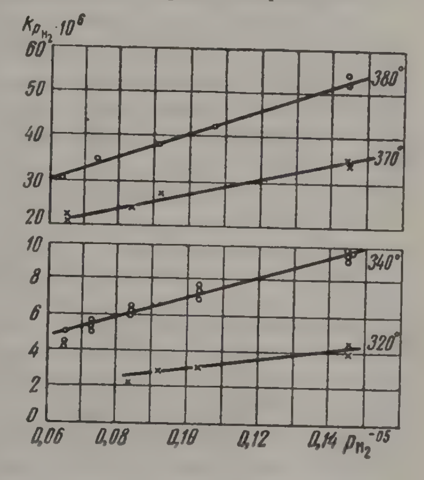
*** Вследствие неполноты конденсации катализата выходы его изменялись от 92—93% при отношении $H_2:C_6H_{12}$ = 10—12 до 83—85% при указанном соотношении, равном 70—100.

Таблица 2

**Значения констант уравнения (2)**

| Температура в °C | $\kappa_0 \cdot 10^6$ $(M/см^3)^{0,6} \cdot сек^{-1}$ | $d \cdot 10^3$ | Температура в °C | $\kappa_0 \cdot 10^6$ $(M/см^3)^{0,6} \cdot сек^{-1}$ | $d \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 320 | 5,60 | 5,80 | 400 | 85,1 | 1,38 |
| 340 | 11,1 | 3,89 | 410 | 107 | 1,33 |
| 370 | 38,6 | 2,86 | 430 | 139 | 0,23 |
| 380 | 57,8 | 2,74 | | | |

пользу предположения о внутренней диффузионной области. Напомним, что внешней диффузионной области соответствует порядок по реагирующему веществу $n=1$ [2]. Если нанести на фиг. 2 значения $\lg k p_{H_2}$, рассчитанные по прямым фиг. 1 при давлениях 50, 150 и 250 *атм* (кривые *2*, *3* и *4*), то оказывается, что в интервале температур 320—380° они также описываются прямыми, угловые коэффициенты которых возрастают по мере повышения давления. И в этом случае при температуре выше 380° наблюдается перегиб прямых с уменьшением угла наклона. Этот факт может рассматриваться как подтверждение того, что выше 380° во всем исследованном интервале давлений реакция переходит в диффузионную (или переходную) область. Следовательно, торможение скорости изомеризации циклогексана с увеличением парциального давления водорода характерно для кинетической области; это торможение постепенно исчезает при переходе реакции в диффузионную область.




Фиг. 3. Проверка уравнения $k p_{H_2} = a + b \cdot p_{H_2}^{-0,5}$

Протекание реакции в кинетической области должно было обусловить независимость скорости изомеризации от величины зерна катализатора. Поэтому нами было исследовано также влияние величины зерна катализатора на скорость изомеризации циклогексана при 340°. Эти опыты были проведены с зернами катализатора 3—5 *мм* и 1—2 *мм* при давлениях 50 и 250 *атм*. Результаты опытов при 50 *атм* приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Изомеризация циклогексана при 340° и общем давлении 50 *атм* на катализаторе различного зернения***

| Размер зерна в *мм* | Скорость в *М/час* | | τ в сек. | Разбавление $H_2:C_6H_{12}$ | Состав катализата в вес. % | | | | | $k p_{H_2} \cdot 10^6$ в $(M/см^3)^{0,6} \cdot сек^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_6H_{12}$ | $H_2$ | | | $C_6H_{12}$ | $C_5H_9CH_3$ *a* | $C_6H_{14}$ *b* | *a*+*b* | $\frac{b}{a+b} \cdot 100$ | |
| 3—5 | 0,284 | 5,42 | 47,1 | 19,1 | 75,6 | 23,6 | 0,8 | 24,4 | 3,3 | 14,3 |
| 3—5 | 0,141 | 2,65 | 96,3 | 18,8 | 48,6 | 48,1 | 3,3 | 51,4 | 6,4 | 16,0 |
| 1—2 | 0,294 | 5,31 | 38,6 | 18,0 | 79,4 | 20,1 | 0,5 | 20,6 | 2,7 | 15,0 |
| 1—2 | 0,144 | 2,61 | 78,5 | 18,1 | 57,7 | 40,7 | 1,6 | 42,3 | 3,8 | 16,0 |

* В опытах с зерном 3—5 *мм* было взято 184,1 *г* катализатора (насыпной объем 73,0 *см*³), а в опытах с зерном 1—2 *мм* — 147,8 *г* (насыпной объем 62,0 *см*³). Применявшийся образец катализатора предварительно выдерживался в токе водорода при 450°, что привело к некоторому повышению его активности.

Из данных табл. 3 следует, что уменьшение размера зерен катализатора не отразилось на величине $k_{p_{H_2}}$. Аналогичный результат получен и в опытах при 250 *атм*; при указанном изменении размера зерен катализатора значение $k_{p_{H_2}}$ оказалось постоянным и равным $6{,}0 \cdot 10^{-6}$ $(г \cdot М/см^3)^{0,6}$сек$^{-1}$. Таким образом, результаты этих опытов подтверждают, что при 340° реакция протекает в кинетической области.

В заключение отметим, что значения $k_{p_{H_2}}$ при 320—380° описываются также эмпирическим уравнением:

$$k_{p_{H_2}} = a + b \cdot p_{H_2}^{-0,5} \quad (3)$$

Константы $a$ и $b$ в этом уравнении, найденные из фиг. 3, приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Константы уравнения (3)**

| Температура в °С | $a \cdot 10^6$ | $b \cdot 10^6$ | Температура в °С | $a \cdot 10^6$ | $b \cdot 10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 320 | 0,45 | 26,7 | 370 | 10,4 | 167 |
| 340 | 1,22 | 58,2 | 380 | 15,1 | 250 |

Мы вычислили по данным табл. 4 значения $k_{p_{H_2}}$ при 1 *атм* $(k_1 = a + b)$. Естественно, что полученные путем такой экстраполяции значения $k_1$ отличаются от величин $k$ (при $p_{H_2} = 0$), найденных по уравнению (1). Тем не менее, нанесение $\lg k_1$ против $1/T$ также дало прямую, угловой коэффициент которой отвечает кажущейся энергии активации 29 *ккал/М*, т. е. весьма близкой к найденному ранее значению (30 *ккал/М*).

В работе принимали участие лаборант Е. А. Удальцова и механик Ю. И. Рыжов.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры и величины зерен катализатора на скорость изомеризации циклогексана в метилциклопентан в присутствии промышленного катализатора $WS_2$ под давлением водорода в проточной системе.
2. В интервале температур 320—380° реакция протекает в кинетической области, а выше 380° переходит в диффузионную (или переходную) область. Кажущаяся энергия активации в кинетической области составляет ~ 30 *ккал/М*.
3. Торможение изомеризации циклогексана с увеличением парциального давления водорода не обусловлено диффузионными факторами и характерно для кинетической области протекания реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Гоникберг, И. И. Левицкий и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 611.
2. Д. А. Франк-Каменецкий, «Диффузия и теплопередача в химической кинетике», Изд. АН СССР, М.— Л., 1947, стр. 58.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*О. В. СТАРОВСКИЙ и Ю. Т. СТРУЧКОВ*

# СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ И КРИСТАЛЛА ФЕРРОЦЕНДИСУЛЬФОХЛОРИДА

Исследование ди- и полипроизводных ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$ методом рентгеноструктурного анализа представляет значительный интерес, так как не всегда возможно имеющимися химическими методами установить положения заместителей в ферроцене или это требует большого количества вещества. Кроме того, интересно взаимное положение заместителей, находящихся не только в одном циклопентадиенильном кольце, но и в разных кольцах, так как по имеющимся данным в различных производных ферроцена это положение разное: в дибензоилферроцене и других диацилферроценах заместители находятся в положениях 1,2′ [1], а в ди-*p*-хлорфенилферроцене *p*-хлорфенильные группы расположены, вероятно, в положении 1,3′ [2] (обозначение положений заместителей в ферроценовом ядре дается по Стручкову [3]).

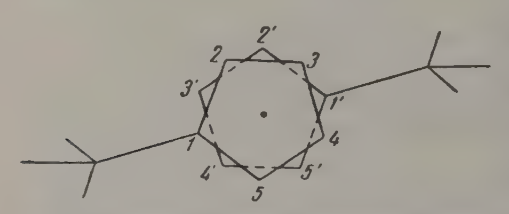
В настоящей работе исследовался ферроцендисульфохлорид $(ClSO_2C_5H_4)_2Fe$, полученный в лаборатории химического факультета МГУ Переваловой и Чурановым [4]. Ферроцендисульфохлорид представляет собой ярко-желтые тонкие пластинки, хорошо кристаллизующиеся из дихлорэтана и бензола; т. разлож. 150°. В отличие от большинства ароматических сульфохлоридов ферроцендисульфохлорид устойчив на воздухе и допускает растворение в неабсолютном спирте. Как пример устойчивости вещества можно указать на тот факт, что один кристаллик ферроцендисульфохлорида без каких-либо заметных изменений выдержал съемку на молибденовом излучении в течение двух месяцев, не будучи даже оклеенным для защиты от воздействия воздуха. Все это указывает на значительно меньшую полярность связи сера — хлор в ферроцендисульфохлориде по сравнению с другими ароматическими сульфохлоридами.

На оптическом гониометре удалось получить лишь отражения 001 и $00\bar{1}$ (от больших граней пластинки). Поэтому юстировка кристалла проводилась по лауэграммам. Параметры кристаллической решетки были определены по рентгенограммам качания: $a = 7{,}95 \pm 0{,}04$ Å; $b = 7{,}85 \pm 0{,}02$ Å; $c = 10{,}95 \pm 0{,}07$ Å; $\beta = 97° \pm 1°$; $V = 677{,}4$ Å$^3$; $Z = 2$; $d_{\text{рентг}} = 1{,}88$ *г/см*$^3$ (моноклинный угол найден по лауэграмме).

На камере фотографирования обратной решетки на неотфильтрованном молибденовом излучении были сняты 6 слоевых линий при вращении вокруг оси главной зоны ($h0l \div h5l$), содержащие 700 отличных от нуля рефлексов, и линия $hk0$. По систематическим погасаниям была установлена пространственная группа $P2_1/c$. Данные о пространственной группе и числе молекул в ячейке приводят к выводу, что молекула занимает в кристалле частное положение с атомом железа в центре инверсии и, следовательно, имеет в кристалле симметрию $\bar{1}$, а атом железа координаты (0, 0, 0). Такую симметрию молекула может иметь только в том случае, если заместители (сульфохлоридные группы) находятся в положении 1,1′ (фиг. 1).

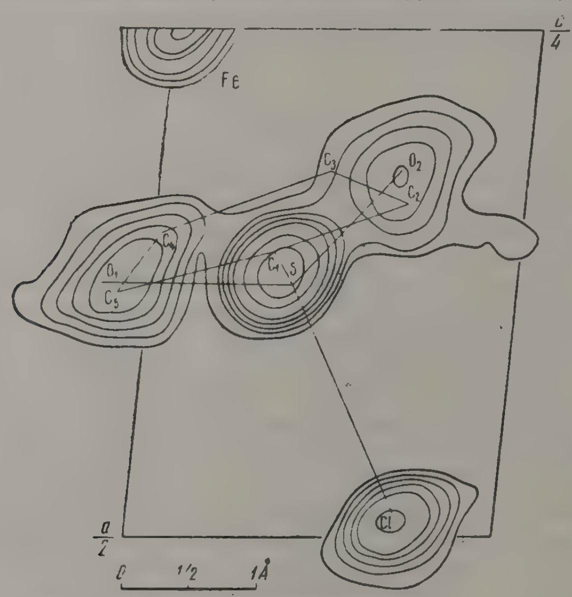
Интенсивности пятен на рентгенограммах оценивались визуально. Учитывался угловой фактор. При построении проекций электронной плотности и межатомной функции масштаб выбирался произвольный; для расчета объемных рядов интенсивности приводились к одному масштабу по методу Вильсона [5].

Для определения координат атомов мы начали с построения наиболее удобной проекции межатомной функции на плоскость $xz$. Из этой проекции удалось получить координаты атомов серы, хлора и двух атомов кислорода, хотя надежное отнесение максимумов железо — кислород стало возможным лишь на более поздней стадии исследования.




Фиг. 1. Схема строения молекулы ферроцендисульфохлорида

По координатам атомов железа, серы и хлора были определены знаки (в предположении, что атомные кривые подобны) и построена проекция электронной плотности на ту же плоскость. Из этой проекции также удалось найти лишь координаты атомов серы, хлора и двух кислородов. Как выяснилось позже, это объясняется «неудобным», с точки зрения построения проекции, положением молекулы в ячейке (фиг. 2), в результате чего




Фиг. 2. Проекция электронной плотности ρ на плоскость $xz$. Масштаб электронной плотности произвольный. Изоэлектронные кривые нанесены через равные интервалы ρ, но в максимумах атомов железа, серы и хлора интервалы между кривыми в два раза больше, чем в других местах

ряд атомов в проекции налагается друг на друга (S и $C_1$; $O_1$, $C_5$ и $C_4$; $O_2$, $C_2$ и $C_3$). Для ориентировочного определения третьей координаты ($y$) атомов серы, хлора и кислорода, а впоследствии и для нахождения положений атомов углерода, был применен геометрический анализ. При этом были сделаны следующие предположения: расстояния железо — плоскость углеродного кольца (1,66 Å), железо — углерод (2,04 Å) и углерод — углерод, 1,40 Å) были приняты равными соответствующим

расстояниям в ферроцене [6]. Длина связей сера — углерод (1,81 Å), двойной сера — кислород (1,49 Å) и сера — хлор (2,03 Å) принимались равными сумме соответствующих ковалентных радиусов [7]. Предполагалось также, что атом серы находится в плоскости пятичленного кольца, что это плоское кольцо симметрично относительно линии S—$C_1$, а углы в сульфонилхлоридной группе близки к тетраэдрическому.

По полученным таким образом координатам атомов серы и хлора, а также, учитывая атом железа, были определены знаки структурных амплитуд типа $F_{hk0}$, в предположении подобия атомных кривых, и построена другая проекция электронной плотности на плоскость *xy*. Однако и из этой проекции удалось получить координаты лишь атомов серы и хлора, также вследствие значительного перекрывания в проекции максимумов электронной плотности ряда атомов. В результате этой начальной стадии анализа были установлены примерные координаты всех атомов (табл. 1), приводящие к правдоподобной модели молекулы. Для проверки правильности выбранной модели была построена объемная функция межатомных векторов, полностью подтвердившая принятую модель. Найденные при этом координаты атомов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Координаты атомов, полученные на предварительных стадиях анализа**

| Атом | По проекциям* | | | Из объемной функции межатомных векторов** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *x/a* | *y/b* | *z/c* | *x/a* | *y/b* | *z/c* |
| Fe | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S | 0,241 | 0,333 | 0,093 | 0,249 | 0,317 | 0,089 |
| Cl | 0,480 | 0,294 | 0,190 | 0,481 | 0,359 | 0,184 |
| $O_1$ | 0,243 | 0,469 | 0,479 | 0,268 | 0,379 | 0,467 |
| $O_2$ | 0,141 | 0,481 | 0,167 | 0,116 | 0,400 | 0,158 |
| $C_1$ | 0,203 | 0,135 | 0,079 | (0,205) | (0,125) | (0,074) |
| $C_2$ | 0,121 | 0,020 | 0,176 | 0,175 | 0 | 0,177 |
| $C_3$ | 0,112 | 0,829 | 0,125 | (0,161) | (0,880) | (0,083) |
| $C_4$ | 0,190 | 0,828 | 0,997 | 0,201 | 0,859 | 0,966 |
| $C_5$ | 0,247 | 0,017 | 0,968 | 0,256 | 0 | 0,983 |

* *y* — координаты атомов кислорода и все координаты атомов углерода найдены геометрически.
** Координаты, взятые в скобки, получены геометрически.

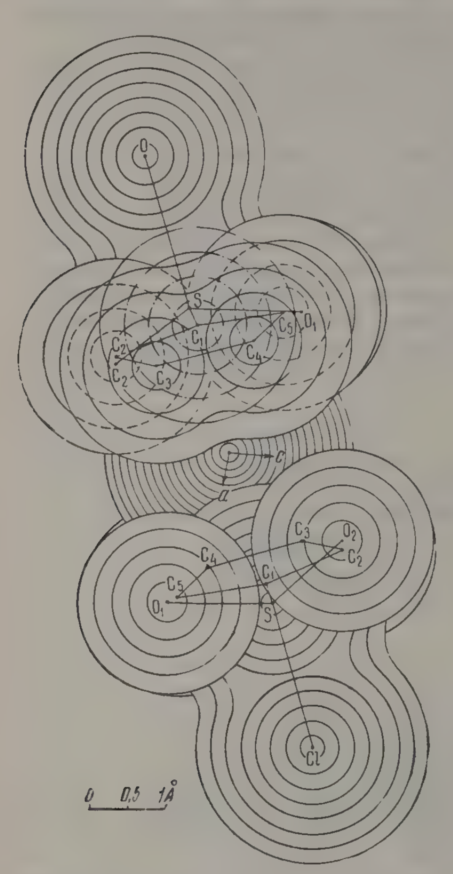
Таблица 2

**Координаты атомов, найденные из трехмерного ряда электронной плотности**

| Атом | *x/a* | *y/b* | *z/c* | Высота максимума в эл/Å$^3$*** | Атом | *x/a* | *y/b* | *z/c* | Высота максимума в эл/Å$^3$*** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fe | 0 | 0 | 0 | 42,4 | $C_{2\ испр.}$* | 0,130 | 0,991 | 0,140 | — |
| S | $0,243_2$ | $0,306_9$ | $0,096_2$ | 18,7 | $C_3$ | 0,134 | 0,843 | 0,114 | 5,0 |
| Cl | $0,480_9$ | $0,351_7$ | $0,187_8$ | 18,6 | $C_4$ | 0,195 | 0,838 | 0,005 | 6,7 |
| $O_1$ | 0,260 | 0,393 | 0,466 | 6,3 | $C_5$ | 0,253 | 0,996 | 0,478 | 5,8 |
| $O_2$ | 0,127 | 0,414 | 0,165 | 6,4 | $H_2$** | $0,09_9$ | $0,02_3$ | $0,24_1$ | — |
| $C_1$ | 0,213 | 0,102 | 0,081 | 7,3 | $H_3$ | $0,07_9$ | $0,74_0$ | $0,15_7$ | — |
| $C_2$ | 0,162 | 0,986 | 0,170 | 6,6 | $H_4$ | $0,19_8$ | $0,72_1$ | $0,44_5$ | — |
| | | | | | $H_5$ | $0,30_8$ | $0,03_6$ | $0,39_5$ | — |

* Координаты исправлены на основании учета симметрии пятичленного кольца(см. ниже).
** Координаты атомов водорода вычислены, как указано ниже.
*** Средняя ошибка в определении высот максимумов $\pm$ 1,0 эл/Å$^3$. Характер распределения высот максимумов указывает на значительное тепловое движение, носящее характер крутильных колебаний молекулы вокруг центра тяжести.

Для уточнения координат атомов был рассчитан трехмерный ряд электронной плотности (фиг. 3), отчетливо выявивший все атомы, кроме водорода. При вычислении структурных амплитуд, знаки которых использовались для построения $F_{hkl}$-ряда, атомные кривые всех атомов считались подобными. Средняя для данной структуры единичная атомная кривая, учитывающая, кроме того, эффективный температурный фактор, была установлена методом Вильсона [5] сопоставлением $F_{\text{изм}}$ и $F'_{\text{выч}}$, где $F'_{\text{выч}} = 2\sum_i Z_i \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$, т. е. «тригонометрическая» часть структурной амплитуды. Расчет велся с учетом всех атомов по координатам, найденным из трехмерной межатомной функции. Оказалось, что средняя эффективная единичная атомная кривая выражается, как $\hat{f} = e^{-3,2(\sin\vartheta/\lambda)^2}$.




Фиг. 3. Модель молекулы по данным трехмерного ряда электронной плотности. Изоэлектронные кривые проведены для атома железа через 2,5 эл/Å³, для атомов серы и хлора через 2 эл/Å³, для атомов кислорода и углерода через 1 эл/Å³; низшая линия отвечает плотности 2 эл/Å³

Координаты атомов, полученные из объемной функции электронной плотности, приведены в табл. 2.

Для проверки плоскостности углеродного кольца методом наименьших квадратов было найдено уравнение плоскости кольца. При расчете было предположено, что атом серы также лежит в этой плоскости. Расчет велся в абсолютной прямоугольной системе координат ($0x^*yz$, где $0x^*$ — нормаль к $0yz$). Уравнение плоскости углеродного кольца, построенное таким образом, имеет вид: $0,9309\ x - 0,1843\ y + 0,3158\ z - 1,648 = 0$. Отклонения отдельных атомов от этой плоскости характеризуются следующими величинами: S+0,05; $C_1$+0,02; $C_2$—0,10; $C_3$+0,09; $C_4$+0,03; $C_5$+0,06 Å. Средняя ошибка ±0,06 Å. Большое среднее отклонение и разброс атомов относительно средней плоскости, а также наибольшие отклонения от среднего значения в длинах связей $C_2$—$C_3$ и $C_2$—Fe навели на мысль, что именно большая ошибка в определении координат второго атома углерода является причиной большого среднего отклонения атомов от плоскости. Действительно, построение плоскости без учета $C_2$ дало следующее уравнение:

$$0,9053x - 0,1900y + 0,3802z - 1,608 = 0$$

Отклонения атомов от этой плоскости определяются следующими величинами: S+0,02; $C_1$—0,02; $C_3$—0,01; $C_4$+0,02; $C_5$—0,02 Å. Средняя ошибка ±0,02 Å. Отклонение второго атома углерода от этой плоскости —0,22 Å.

Следует подчеркнуть, что исключение при расчете плоскости любого другого атома углерода, при сохранении второго, не дает уменьшения

разброса и средней ошибки по сравнению с результатами, полученными при построении плоскости по всем пяти атомам углерода. С другой стороны, не видно никаких разумных оснований для отклонения какого-либо из атомов углерода от плоскости, а тем более второго атома углерода, имеющего в кольце равноценную аналогию ($C_5$). По указанным причинам координаты второго атома углерода были исправлены следующим способом. Было предположено, что углеродное кольцо обладает осью симметрии, которой является прямая, проведенная через атомы серы и связанного с ней («первого») углерода. Так как реально эта прямая несколько наклонена по отношению к плоскости, найденной с исключением второго атома углерода, то за ось симметрии была принята проекция этой прямой на плоскость. Действием полученной оси на пятый атом углерода получены исправленные координаты второго атома углерода, принятые в последующем анализе строения молекулы и кристалла.

Уравнение плоскости углеродного кольца, полученное с учетом исправленного второго атома углерода, имеет вид:

$$0{,}9024x - 0{,}1901y + 0{,}3869z - 1{,}605 = 0$$

Отклонения отдельных атомов от этой плоскости составляют: S $\pm$0,01; $C_1$ —0,02; $C_{2испр}$ +0,01; $C_3$ —0,01; $C_4$ +0,03; $C_5$ —0,01 Å. Среднее отклонение $\pm$0,02 Å.

Координаты атомов водорода были рассчитаны в предположении, что они лежат на прямой, проведенной через центр пятичленного кольца, и соответствующий атом углерода — на расстоянии 1,09 Å от последнего. Межатомные расстояния и валентные углы, полученные на основании приведенных в табл. 2 координат атомов (для $C_2$ взяты исправленные значения), сведены в табл. 3.

Таблица 3

**Межатомные расстояния и валентные углы в молекуле ферроцендисульфохлорида**

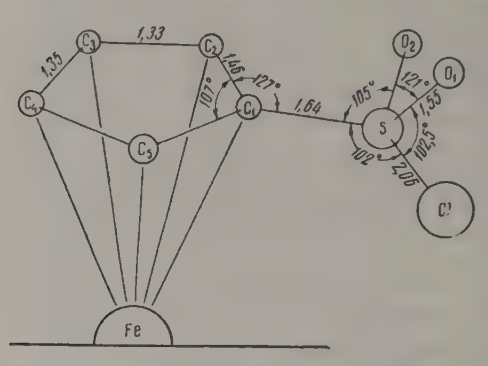
| Межатомное расстояние в Å | | Δ | Валентный угол в град. | | Δ | Межатомное расстояние в Å | | Δ | Валентный угол в град. | | Δ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| S—Cl | 2,06 | — | $O_1SO_2$ | 121 | | $C_4$—$C_5$ | 1,37 | —0,01 | $SC_1C_2$ | 127 | 0 |
| S—$O_1$ | 1,59 | +0,04 | $O_1SCl$ | 101 | —1,5 | $C_5$—$C_1$ | 1,46 | +0,08 | $SC_1C_5$ | 127 | 0 |
| S—$O_2$ | 1,50 | —0,05 | $O_2SCl$ | 104 | +1,5 | $\overline{C—C}$ | 1,38 | $\pm$0,06 | $\overline{SCC}$ | 127 | 0 |
| $\overline{S—O}$ | 1,55 | $\pm$0,05 | $\overline{OSCl}$ | 102,5 | $\pm$1,5 | $C_1$—Fe | 1,98 | —0,01 | $C_1C_2C_3$ | 104 | —3 |
| S—$C_1$ | 1,64 | — | $ClSC_1$ | 102 | | $C_2$—Fe | 1,97 | —0,02 | $C_2C_3C_4$ | 115 | +8 |
| $C_1$—$C_2$ | 1,46 | +0,08 | $O_1SC_1$ | 102 | —3 | $C_3$—Fe | 1,97 | —0,02 | $C_3C_4C_5$ | 106 | —1 |
| $C_2$—$C_3$ | 1,28 | —0,10 | $O_2SC_1$ | 108 | +3 | $C_4$—Fe | 2,00 | +0,01 | $C_4C_5C_1$ | 104 | —3 |
| $C_3$—$C_4$ | 1,35 | +0,03 | $\overline{OSC}$ | 105 | $\pm$3 | $C_5$—Fe | 2,05 | +0,06 | $C_5C_1C_2$ | 107 | 0 |
| | | | | | | $\overline{C—Fe}$ | 1,99 | $\pm$0,02 | $\overline{CCC}$ | 107 | $\pm$3 |

Точность полученных результатов была оценена по формулам, предложенным Вайнштейном [8], и составляет для атомов серы и хлора $\pm$0,005 Å; для атомов кислорода и углерода $\pm$0,02 Å. Эти цифры хорошо согласуются со средним отклонением атомов серы и углерода от плоскости ($\pm$0,02 Å) и с ошибкой в измерении расстояния железо — углерод ($\pm$0,02 Å).

Анализ полученных данных о строении молекулы ферроцендисульфохлорида приводит к следующим выводам. Все атомы углерода пятичленного кольца расположены практически в одной плоскости. В той же плоскости находится атом серы.

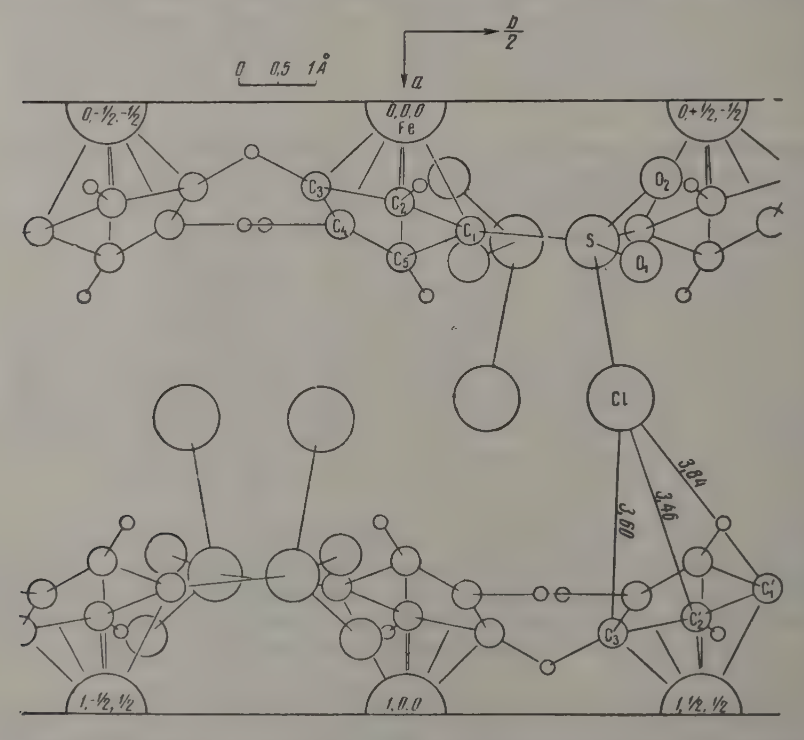
При имеющейся ошибке определения координат атомов углерода $\pm$0,02 Å, что дает максимальную ошибку для длины связи около $\pm$0,05 Å, нельзя придавать особого значения различиям длин отдельных связей. Однако, если сделать естественное предположение о наличии

у пятичленного цикла рассматриваемой молекулы плоскости симметрии, то мы придем к схеме, показанной на фиг. 4; из нее очевидно, что связи $C_1$—$C_2$ и $C_1$—$C_5$ (1,46 Å), примыкающие к атому, несущему заместитель, существенно длиннее остальных связей цикла (1,38 и 1,35 Å) и средней длины связи углерод — углерод, найденной для ферроцена [6] (1,403± ±0,040 Å). Вместе с тем, в ферроцендисульфохлориде расстояния железо — углерод (1,99±0,02 Å) и плоскость углеродного кольца — железо (1,61 Å) также сокращены против соответствующих расстояний, найденных для ферроцена (2,045±0,024 Å и 1,66 Å). Средний угол в пятичленном кольце (107±3°) удовлетворительно совпадает с углом в правильном пятиугольнике (108°). Сравнение валентных углов атома серы (см. табл. 3) с тетраэдрическим углом (109°28′) указывает на то, что атом серы имеет конфигурацию искаженного тетраэдра.




Фиг. 4. Геометрия молекулы ферроцендисульфохлорида по данным настоящего исследования

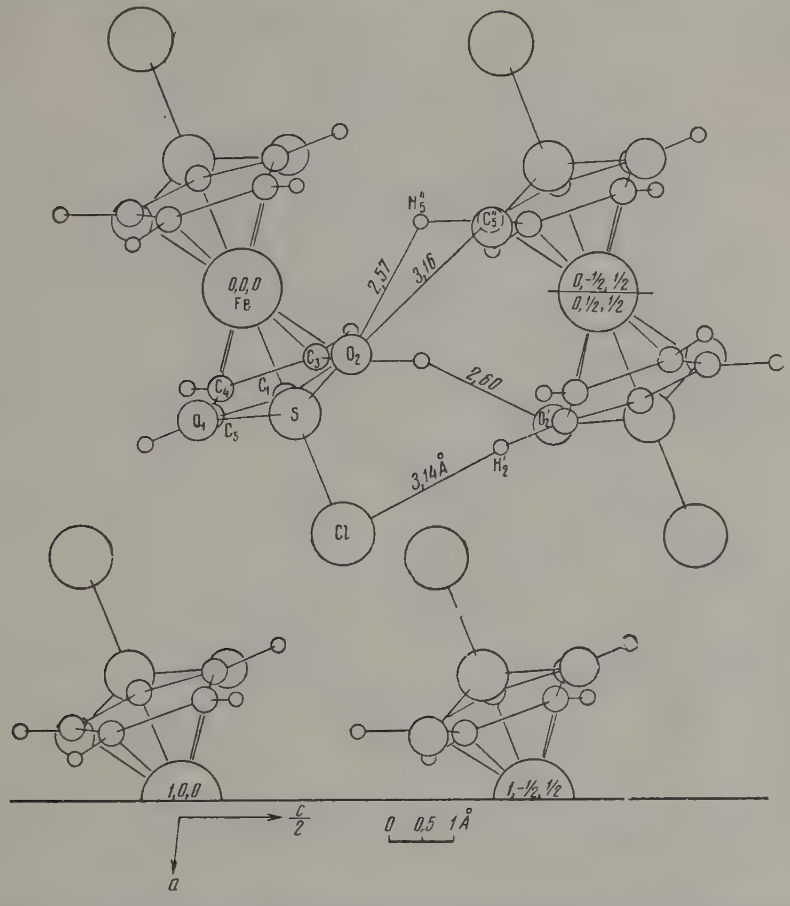
Расстояние сера — углерод, равное 1,64 Å, значительно сокращено относительно суммы ковалентных радиусов серы и углерода (1,81 Å),




Фиг. 5. Схема упаковки молекул ферроцендисульфохлорида в кристалле и кратчайшие межмолекулярные расстояния. Проекция *xy*

а также по сравнению с данными, например для β-изопренсульфона [9] (1,75±0,02 Å). Сумма ковалентных радиусов для двойной связи сера — углерод составляет 1,59 Å. Для ряда соединений серы с углеро-

дом она найдена равной от 1,54 до 1,56 Å [9]. Длины связей сера — кислород (1,55±0,05 Å) увеличены по сравнению с суммой ковалентных радиусов для двойной связи сера — кислород (1,49 Å) и против данных для β-изопренсульфона (1,44 Å). Расстояние сера — хлор (2,06 Å) несколько больше длины ковалентной связи сера — хлор



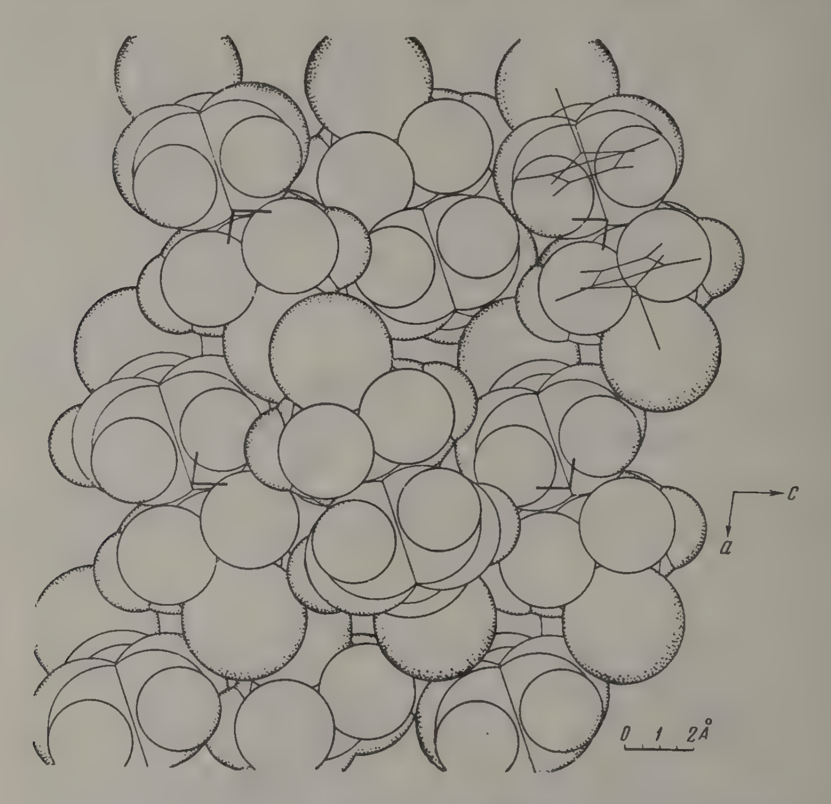

Фиг. 6. Схема упаковки молекул ферроцендисульфохлорида и кратчайшие межмолекулярные расстояния. Проекция *xz*

(2,03 Å) и значительно меньше суммы ионных радиусов ($S^{+6}+Cl^{-1}=$ $=2,15$ Å). Сокращение длины связи сера — углерод и удлинение двойных связей сера — кислород указывает на тесное электронное взаимодействие сульфохлоридной группы с ферроценовым ядром. Следствием этого взаимодействия является, по-видимому, сокращение длин связей углерод — углерод и углерод — железо в ферроценовом ядре по сравнению с самим ферроценом и малая подвижность атома хлора сульфохлоридной группы. Близость длины связи сера — хлор к длине ковалентной связи указывает на весьма малую полярность этой связи, что находит подтверждение в ее значительной химической устойчивости.

Кратчайшие межмолекулярные расстояния в кристалле ферроцендисульфохлорида показаны на рис. 5, 6. Упаковка молекул показана на фиг. 7.

Расстояния $C_2$ — Cl (3,46 Å) и $C_3$ — Cl (3,60 Å) удовлетворительно согласуются с табличным 3,5 Å [10]. Расстояние $H_2$ — $O_1$ (2,60 Å) и

$H_2 - O_2$ (2,57Å) также неплохо согласуются с табличным 2,55 Å. То же относится и к расстоянию $C_2 - O_2$ (3,16 Å против табличного 3,10 Å). Остальные межмолекулярные расстояния заметно превышают суммы радиусов, а потому большого интереса не представляют. Координационное число молекулы 12. Коэффициент упаковки $k = 0{,}64$ (при расчете




Фиг. 7. Упаковка молекул ферроцендисульфохлорида. Атомы ограничены межмолекулярными радиусами. Вид перпендикулярно плоскости $xz$

использованы табличные значения межмолекулярных радиусов и найденные нами усредненные значения длины связей и валентных углов).

Сульфохлоридная группа расположена практически симметрично относительно плоскости симметрии ферроценового ядра. На это, в частности, указывают одинаковые, в пределах разброса длин связей, расстояния атомов кислорода от плоскости углеродного кольца (0,58 и 0,67 Å соответственно для $O_1$ и $O_2$). Это положение сульфохлоридной группы наиболее естественно, так как поворот этой группы вокруг связи сера — углерод вызывает аномальное уменьшение расстояния между валентно не связанными атомами углерод — кислород и углерод — хлор.

В заключение авторы считают необходимым выразить благодарность А. И. Китайгородскому за внимание и интерес к работе и Э. Г. Переваловой и С. С. Чуранову за предоставление ферроцендисульфохлорида.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована структура ферроцендисульфохлорида. Найдены межатомные расстояния и валентные углы. Рассчитаны кратчайшие межмолекулярные расстояния.

2. На основании полученных данных показано, что между ферроценовым ядром и сульфохлоридной группой существует тесное электронное взаимодействие, приводящее к перераспределению длин связей и уменьшению химической активности хлора в сульфохлоридной группе по сравнению с обычными ароматическими сульфохлоридами.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 6.XI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Т. Стручков, Докл. АН СССР **110**, 67 (1956).
2. D. A. Semenov, J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2741 (1957).
3. Ю. Т. Стручков, Ж. общ. химии **27**, 2039 (1957).
4. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, С. С. Чуранов и О. А. Несмеянова, Докл. АН СССР **119**, 949 (1958).
5. A. J. C. Wilson, Nature **150**, 152 (1942); Г. Липсон и В. Кокрен, Определение структуры кристаллов, ИЛ, М., 1956, стр. 86.
6. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, Acta Crystallogr. **9**, 373 (1956).
7. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, 1955, стр. 8—9.
8. Б. К. Вайнштейн, Ж. эксперим. и теор. физ. **27**, 44 (1954).
9. G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr. **4**, 58 (1951).
10. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехтеоретиздат, М., 1950, стр. 395—399.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

Liang, Tung-Ch'ai
VVL

*ЛЯН ДУН-ЧАЙ* и *Ю. Т. СТРУЧКОВ*

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДОГО РАСТВОРА СОСТАВА 91,3% ПАРАДИЙОДБЕНЗОЛА И 8,7% ПАРАДИБРОМБЕНЗОЛА

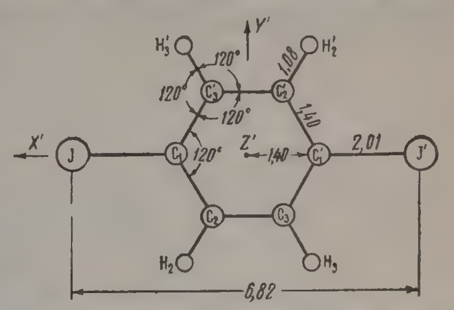
При рентгенографическом исследовании твердых растворов системы *p*-дийодбензол — *p*-дибромбензол было установлено, что введение относительно небольших количеств *p*-дибромбензола (5±1% и выше) * вызывает глубокую перестройку структуры *p*-дийодбензола с изменением пространственной группы симметрии кристаллов. Система *p*-дийодбензол — *p*-дибромбензол оказывается не системой с одной эвтектической точкой, как сообщалось в литературе [1], а имеет, кроме того, перитектическую точку. Не останавливаясь сейчас на подробной характеристике диаграммы этой системы, о чем будет сообщено позднее, мы опишем структуру новой кристаллической фазы, обнаруженной нами в этой системе. Определение этой структуры необходимо для выяснения характера упаковки молекул и механизма фазовых превращений в исследуемой системе.

Кристаллы были получены из расплава состава 80,0% *p*-дийодбензола и 20,0% *p*-дибромбензола (точность определения состава расплава ±0,5%). Состав полученных кристаллов 91,3% *p*-дийодбензола и 8,7% *p*-дибромбензола (точность определения состава ±1%). Температура кристаллизации $T_{кр}=117,9°$. Кристаллы представляют собой пластинки, вытянутые вдоль оси *c*. Параметры ромбической элементарной ячейки были определены по дальним пятнам на рентгенограммах качания, полученных на неотфильтрованном Cu-излучении в камере РКУ-86 (диаметр 86 *мм*, асимметричная закладка пленки, оси вращения *b* и *c*, эталон — порошок NaCl, которым посыпался монокристалл, погружавшийся предварительно в шеллак): $a=17,04\pm0,01$ Å; $b=7,428\pm0,002$ Å; $c=5,900\pm0,002$ Å; $V=746,76$ Å$^3$. Пространственная группа, однозначно определяемая систематическими погасаниями, $V_h^{10}=Pccn$ с 4 молекулами в ячейке. Молекула занимает частное положение: ее центр тяжести совпадает с центром симметрии. Напомним, что кристаллы *p*-дийодбензола принадлежат к пространственной группе $V_h^{15}=Pbca$ с 4 молекулами в ячейке, также занимающими центры симметрии [2].

Рентгенография кристаллов была проведена методом фотографирования обратной решетки на неотфильтрованном Mo-излучении. Были сняты развертки нулевых слоевых линий при вращении вокруг осей *b* и *c* и визуально оценены интенсивности 48 отражений типа *h*0*l* и 64 отражений типа *hk*0. При пересчете интенсивностей в структурные факторы учитывались только два фактора интенсивности: Лоренца и поляризационный. Расшифровка структуры начата построением проекций межатомной функции на грани *ab* и *ac*, которые дали следующие координаты атома йода: $x=0,169$; $y=0,041$; $z=0,294$. Исходя из этих значений координат атома йода, мы определили знаки структурных ампли-

* Что отвечает содержанию *p*-дибромбензола в расплаве 11±0,5% и выше.

туд и рассчитали проекции *ab* и *ac* электронной плотности. Координаты атома йода, полученные в обеих проекциях, хорошо совпадают с найденными из максимумов межатомной функции: $x=0{,}1691$; $y=0{,}0388$; $z=0{,}3062$. Атомы углерода выявлены были не очень ясно, но ориентировка молекулы была установлена вполне уверенно. Повторный расчет структурных амплитуд с учетом атомов углерода не изменил ни одного знака. Это значит, что возможности проекций электронной плотности уже исчерпаны.




Фиг. 1. Модель молекулы *p*-дийодбензола, использованная при геометрическом анализе

Для дальнейшего уточнения ориентировки молекулы был проведен геометрический анализ. Мы предположили, что бензольное кольцо является правильным плоским шестиугольником со стороной 1,40 Å и атомы йода находятся на продолжении его диаметра. Положения атомов водорода приняты из условий: C—H = 1,08 Å; угол H—C—C = = 120°. Внутримолекулярное расстояние J—J, согласно опыту, равно 6,82 Å. Это приводит при диаметре бензольного кольца 2,80 Å к длине связи J—C = 2,01 Å (длина связи J—C в чистом *p*-дийодбензоле равна 2,02 Å [2] и связи Br—C = 1,84 Å в чистом *p*-дибромбензоле [3]).

Как показано на фиг. 1, были выбраны оси координат $0x'y'z'$ молекулы и совмещены первоначально с осями $0xyz$ кристалла. Поворотами $\varphi$ и $\omega$ соответственно вокруг осей $0z'$ ($0z$) и $0y'$ атом йода совмещали с его положением, найденным экспериментально. Были получены $\varphi = 5°42'$ и $\omega = -32°2'$. Геометрический анализ заключается в нахождении оптимального угла поворота $\varphi$ вокруг линии J—J (ось $0x'$), так как положение атома йода определено было весьма точно. Оптимальным считалось такое положение, при котором значение фактора достоверности $R$ будет минимально. Для этой цели были высчитаны лишь следующие структурные амплитуды: 040; 080; 110; 130; 150; 190, поскольку они весьма чувствительны к изменению значений $y$ при изменении угла $\varphi$, а координаты $x_C$ и $z_C$ определены из проекций гораздо лучше. Приведем значения фактора достоверности для пяти значений $\varphi$:

| $\varphi$ | 60° | 63° | 65° | 67° | 70° |
|---|---|---|---|---|---|
| $R$ | 5,18% | 4,85% | 4,69% | 4,77% | 5,52% |

Очевидно, значение $\varphi=65°$ должно считаться оптимальным.

Координаты атомов углерода и водорода, найденные таким способом, приведены в табл. 1, они хорошо соответствуют положениям максимумов в проекциях электронной плотности.

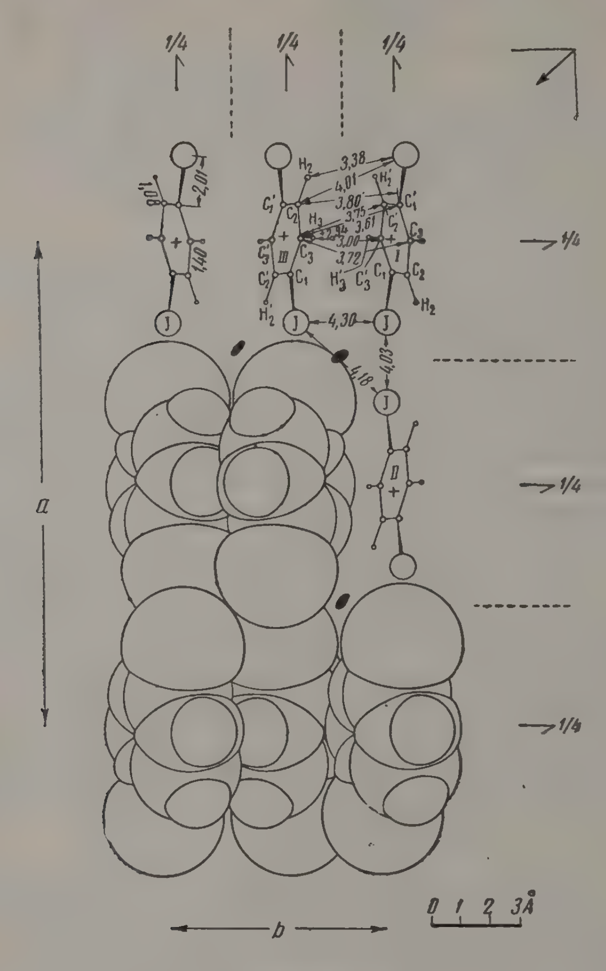
Таблица 1

**Координаты симметрически независимых атомов**

| Атом | Координаты в Å | | | Относительные координаты | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $x$ | $y$ | $z$ | $x$ | $y$ | $z$ |
| J | 2,880 | 0,288 | 1,806 | 0,1691 | 0,0388 | 0,3062 |
| $C_1$ | 1,18 | 0,12 | 0,74 | 0,069 | 0,116 | 0,126 |
| $C_2$ | 1,22 | —0,39 | —0,56 | 0,072 | —0,053 | —0,095 |
| $C_3$ | 0,04 | —0,51 | —1,30 | 0,002 | —0,069 | —0,221 |
| $H_2$ | 2,16 | —0,70 | —0,99 | 0,127 | —0,094 | —0,168 |
| $H_3$ | 0,07 | —0,91 | —2,31 | 0,004 | —0,123 | —0,391 |

Из сравнения этих результатов с данными для чистого *p*-дийодбензола [2] очевидно, что координаты атомов в обоих кристаллах очень близки друг к другу, но изменилась упаковка молекул в кристалле.

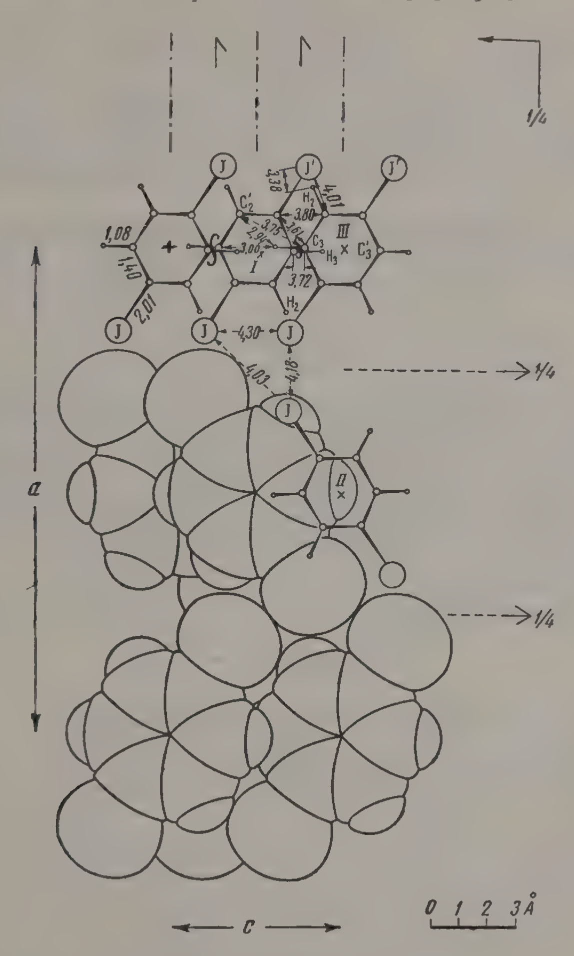
По атомным кривым Вирволя и Огрима [4] и данным табл. 1 мы рассчитали структурные амплитуды $F_{hk0}$ и $F_{h0l}$ (атомы водорода не учитывались). Сравнивая методом наименьших квадратов вычисленные и измеренные зна-




Фиг. 2. Проекция *ab*

чения структурных амплитуд, мы нашли эффективные температурные факторы $B_{hk0}$ =3,53 и $B_{h0l}$ = 4,17 Å². Различие этих величин указывает на значительную анизотропию тепловых колебаний. По этим температурным факторам мы пересчитали структурные амплитуды и получили значения факторов достоверности обоих зон: $R_{hk0}$ = 18,2% и $R_{h0l}$ = 18,1%. Если не учитывать атомов углерода, то фактор достоверности возрастает: $R_{hk0}$ =21,6% и $R_{h0l}$ = 23,6%. Следовательно, координаты атомов углерода определены в общем правильно, а геометрический анализ реально улучшает результаты проекций электронной плотности. Мы попробовали уточнить их еще расчетом разностных проекций (коэффициенты $\Delta F = F_{изм} - F_J$, где $F_J$ — структурная амплитуда по йоду), но эта попытка оказалась неудачной. Это показало, что дальнейшее прецизирование возможно только с применением трехмерного ряда электронной плотности.

На фиг. 2 и 3 показаны две проекции структуры. Кратчайшие межмолекулярные расстояния (табл. 2) приводят к обычным значениям межмолекулярных радиусов $R_J = 2{,}12 \pm 0{,}04$ Å; $R_C = 1{,}85 \pm 0{,}04$ Å; $R_H = 1{,}20 \pm 0{,}09$ Å. Координационное число молекулы 10: 4 соседних молекулы выводятся из данной винтовыми осями $2_1\,[0y\,^1/_4]$, 4 другие — плоскостями скольжения $c\,(^1/_4\,yz)$, 2 остальные — поворотными осями $2\,[^1/_4\ ^1/_4\ z]$.




Фиг. 3. Проекция *ac*

Объем молекулы *p*-дийодбензола $V_J = 147{,}8$ Å³; объем „средней" молекулы в структуре изученного твердого раствора $V_{J,\,Br} = {}^1/_{10}\,(9V_J + V_{Br}) = 146{,}6$ Å³, где $V_{Br} = 133{,}5$ Å³ — объем молекулы *p*-дибромбензола. При вычислении объема использованы найденные нами межмолекулярные радиусы J, C и H (средние по структурам данного твердого раствора и чистого *p*-дийодбензола) и табличное значение межмолекулярного радиуса Br (1,95 Å) и длины связи C — Br (1,84 Å). При этих объемах коэффициенты упаковки для *p*-дийодбензола и данного твердого раствора равны соответственно $k_{Pbca} = 0{,}80$ и $K_{Pccn} = 0{,}79$. В то же время коэффициенты упаковки гипотетических структур *p*-дийодбензола с группой $P_{ccn}$ и твердого раствора с группой $P_{bca}$ равны 0,79, т. е. также велики и не отличаются от коэффициентов упаковки реальных структур. Поэтому простое объяснение изменения структуры *p*-дийодбензола как результата уменьшения плотности упаковки при введении молекул *p*-дибромбензола оказывается несостоятельным. Причины перестройки структуры требуют особого изучения.

Таблица 2

Кратчайшие межмолекулярные расстояния

| Атомы | Расстояние в Å | Сумма радиусов в Å | Разность в Å | Атомы | Расстояние в Å | Сумма радиусов в Å | Разность в Å |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $C'_2$ (I) . . . $C_3$ (III) | 3,75 | 3,70 | 0,05 |
| J (I) . . . J (II) | 4,03 | 4,24 | 0,21 | $C'_1$ (I) . . . $C_2$ (III) | 3,80 | 3,70 | 0,10 |
| J (I) . . . J (III) | 4,30 | 4,24 | 0,06 | J' (I) . . . $C_2$ (III) | 4,01 | 3,97 | 0,04 |
| J (II) . . . J (III) | 4,18 | 4,24 | 0,06 | J' (I) . . . $H_2$ (III) | 3,38 | 3,32 | 0,06 |
| $C'_1$ (I) . . . $C_3$ (III) | 3,61 | 3,70 | 0,09 | $C'_3$ (I) . . . $H_3$ (III) | 3,00 | 3,05 | 0,05 |
| $C_3$ (I) . . . $C_3$ (III) | 3,72 | 3,70 | 0,02 | $C'_2$ (I) . . . $H_3$ (III) | 2,94 | 3,05 | 0,11 |

В заключение авторы выражают благодарность за внимание и помощь А. И. Китайгородскому, предложившему тему работы по рентгенографическому исследованию системы *p*-дийодбензол — *p*-дибромбензол.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено прецизионное определение параметров ячейки твердого раствора состава 91,3% *p*-дийодбензола — 8,7% *p*-дибромбензола.
2. По проекциям электронной плотности и геометрическим анализом определены координаты атомов, дающие длину связи J — C = 2,01 Å.
3. Выполнен анализ упаковки молекул в кристалле и получены кратчайшие межмолекулярные расстояния и коэффициент упаковки.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
6.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Нагорный, Ж. русск. физ.-хим. о-ва **12**, 1161 (1910).
2. Ю. Т. Стручков и Лян-Дун-чай, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, **2095**.
3. U. Croatto, Gazz. Chim. Ital. **72**, 318 (1942).
4. H. Viervoll, O. Ögrim. Asta Cristallogr. **2**, 277 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Е. Н. МИРОЛЮБОВ, М. М. КУРТЕПОВ и Н. Д. ТОМАШОВ*

# ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

## СООБЩЕНИЕ 1. ОСОБЕННОСТИ САМОРАСТВОРЕНИЯ СТАЛЕЙ

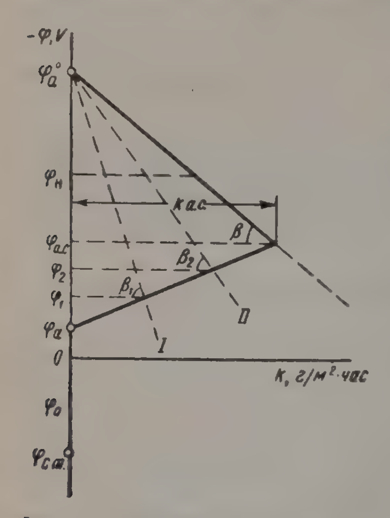
Из опубликованных в последнее время работ [1—7] следует, что для правильного научно-обоснованного применения металлов и сплавов, высокая коррозионная стойкость которых обусловлена пассивностью, необходимо знание границ устойчивости пассивного состояния, а также коррозионного и электрохимического поведения их в отсутствие пассивирующих пленок. Нами предпринято исследование коррозионного и электрохимического поведения нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты с целью последовательного рассмотрения процессов на нержавеющих сталях в областях устойчивого пассивного состояния, его нарушения и в активном состоянии. Возможность нарушения пассивного состояния нержавеющих сталей и последующего возникновения катодной электрохимической защиты в изучаемых условиях показана нами ранее [4].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нарушение пассивного состояния нержавеющих сталей и поддержание их в активном состоянии в растворах азотной кислоты осуществлялось при помощи катодной поляризации от внешнего источника тока. За основу изучения границ устойчивости пассивного состояния сталей и их поведения в активном состоянии было принято получение зависимостей скорость коррозии — потенциал и катодных поляризационных кривых. Эти зависимости получались путем поляризации образцов током постоянной, определенной для каждого образца силы. На основании фиксируемых потерь веса образцов сталей, а также средних за время опыта значений потенциалов при каждой заданной плотности поляризующего тока строились зависимости скорости коррозии, рассчитываемой из весовых потерь, и плотности поляризующего тока от потенциала. Эти зависимости являются анодной и катодной поляризационными кривыми. Все значения потенциалов пересчитывались на водородную шкалу с учетом диффузионных потенциалов. В качестве объектов исследования применялись известные конструкционные нержавеющие стали в виде цилиндрических образцов. Химический состав и структура сталей соответствуют ГОСТ 5632-50.

Образцы крепились на винтовой нарезке в специальном изолирующем держателе, обеспечивающем подвод к ним тока. В качестве источника тока использовался однофазный двухпериодный селеновый выпрямитель ВСА-5 с плавной регулировкой выпрямленного напряжения. Исследования проводились в растворах, приготовленных из химически чистой азотной кислоты на дистиллированной воде в термостате.

Изучение влияния различных факторов на коррозионное и электрохимическое поведение нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты показало наличие характерных зависимостей скорости коррозии от потенциала и концентрации кислоты. При этом химическим анализом продуктов коррозии было установлено, что компоненты сталей переходят в раствор в том же соотношении, в каком они находятся в сплаве. Коррозионные разрушения сталей при катодной поляризации в растворах $HNO_3$ имеют сплошной равномерный характер. При постоянном потенциале стали разрушаются с постоянной во времени скоростью.



Фиг. 1. Типичная зависимость между скоростью коррозии нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты и потенциалом

**Влияние потенциала стали.** Принципиальный вид зависимости между скоростью коррозии сталей и потенциалом представлен на фиг. 1. Из фиг. 1 видно, что при катодной поляризации нержавеющих сталей в азотной кислоте при достижении определенного значения потенциала — потенциала активирования ($\varphi_a$) — их пассивное состояние нарушается. При смещении потенциала отрицательнее этого значения скорость коррозии возрастает (отрицательный защитный эффект), достигает максимального значения при другом определенном потенциале — потенциале активного состояния ($\varphi_{a.c.}$), а затем убывает (положительный защитный эффект). Увеличение скорости коррозии стали при сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений является следствием изменения состояния поверхности стали при изменении ее потенциала.

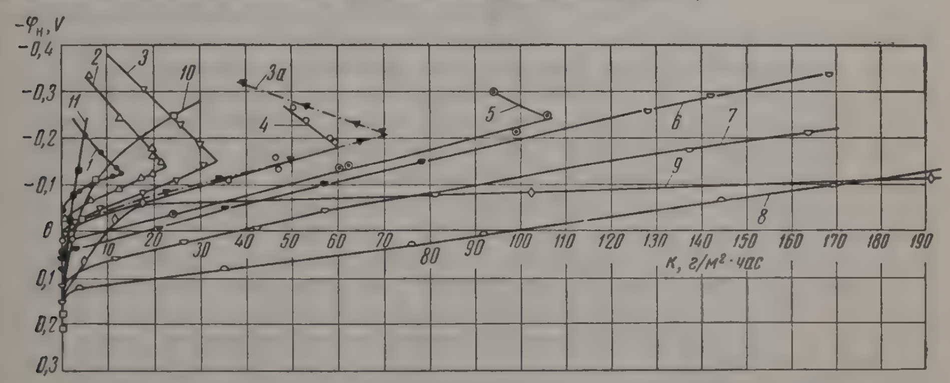
При стационарном потенциале ($\varphi_{ст}$) сталь находится в пассивном состоянии, что можно объяснить наличием резкого торможения анодного процесса, анодная поляризуемость равна бесконечности. Отметим, что скорость коррозии нержавеющих сталей в пассивном состоянии настолько мала ($10^{-6}$ — $10^{-5}$ А/$см^2$), что мы принимаем ее равной нулю. При потенциале $\varphi_0$ сталь остается еще в пассивном состоянии. По Бонгоэфферу [8,9] можно считать, что смещение потенциала от $\varphi_{ст}$ до $\varphi_0$ приводит к уменьшению толщины пассивирующей пленки, беспористость же ее не нарушается. При достижении потенциала $\varphi_a$ становится возможным восстановление пассивирующей окисной пленки, т. е. становится возможным нарушение ее беспористости, ведущее к изменению состояния поверхности. Изменение состояния поверхности стали при потенциале $\varphi_1$ приводит к уменьшению анодной поляризуемости $\operatorname{tg}\beta_1$ и к заметной скорости коррозии стали. При более отрицательном значении потенциала $\varphi_2$ дальнейшее изменение состояния поверхности стали в сторону ее активирования приводит к еще большему уменьшению анодной поляризуемости $\operatorname{tg}\beta_2$ и дальнейшему увеличению скорости коррозии. Наконец при потенциале $\varphi_{a.c.}$ вся поверхность стали становится активной, анодная поляризуемость делается минимальной ($\operatorname{tg}\beta$), а скорость коррозии — максимальной ($k_{a.c.}$). Смещение потенциала отрицательнее $\varphi_{a.c.}$ уже не приводит к изменению состояния поверхности стали, так как окисные защитные слои были окончательно удалены с ее поверхности при потенциале активного состояния ($\varphi_{a.c.}$). Смещение потенциала отрицательнее $\varphi_{a.c.}$ приводит к подавлению саморастворения стали, т. е. к катодной электрохимической защите.

На полученной зависимости скорости коррозии от потенциала тангенс угла наклона участка анодной кривой к оси абсцисс ($\operatorname{tg}\beta$) характеризует анодную поляризуемость стали в активном состоянии и является мерой лег-

кости ионизации стали из активного состояния. Потенциал активирования является нижней границей устойчивости пассивного состояния, а потенциал активного состояния, называемый иногда потенциалом пассивирования [3], характеризует начало пассивирующей адсорбции на стали. Состояние поверхности частично активированной стали — в области значений потенциалов от $\varphi_a$ до $\varphi_{a.c.}$ — условно характеризуется нами долей активной поверхности ($\alpha$) и количественно в первом приближении оценивается по отношению скорости коррозии при данном потенциале к скорости коррозии при потенциале активного состояния ($k_{a.c.}$).

Принятый нами упрощенный метод оценки доли активной поверхности для конкретного случая коррозии стали при катодной поляризации, очевидно может дать только завышение значения $\alpha$.

Отметим, что при снятии поляризационных кривых была установлена хорошая воспроизводимость анодной и катодной кривых в области значений потенциалов отрицательнее $\varphi_H$ (фиг. 1), ниже которого нарушается воспроизводимость поляризационных кривых. Потенциал $\varphi_H$ лежит несколько отрицательнее, чем потенциал активного состояния. Величина смещения потенциала $\varphi_H$ в сторону отрицательных значений от $\varphi_{a.c.}$ определяется составом стали, концентрацией кислоты и температурой. В области значений положительнее $\varphi_H$ потенциалы сталей во времени или не изменяются, или облагораживаются максимум на 40 $mV$ за время опыта 30 мин. При этом поверхности электродов постепенно покрываются бурым налетом, легко снимающимся механически. Этот трудно растворимый в азотной кислоте налет представляет собой, очевидно, смесь карбидов, элементов, входящих в состав сталей. В области отрицательнее $\varphi_H$ потенциалы стали разблагораживаются со временем. При этом на поверхности стальных электродов растут газовые пузырьки, а иногда имеет место интенсивное газовыделение со всей поверхности. Для этой области потенциалов характерен большой разброс экспериментальных точек при параллельных опытах. Экспериментальные точки на анодных и катодных поляризационных кривых в области потенциалов отрицательнее $\varphi_H$ представляют собой средние значения минимум из трех параллельных опытов. В последующем основное внимание будет уделено нами рассмотрению процессов на нержавеющих сталях в растворах азотной кислоты в области потенциалов положительнее $\varphi_H$.

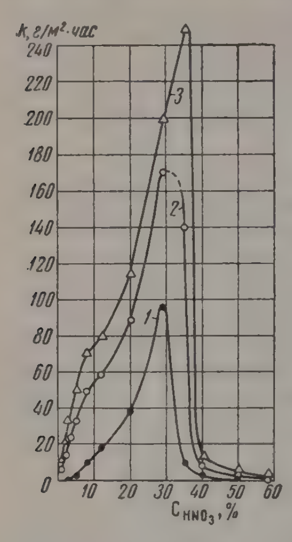



Фиг. 2. Зависимость скорости коррозии стали 1Х18Н11Б от потенциала при 20° в растворах азотной кислоты:

*1* — 1%; *2* — 2%; *3* — 3%; *3а* — 3% при перемешивании 2500 об/мин; *4* — 5%; *5* — 8%; *6* — 12%; *7* — 20%; *8* — 29%; *9* — 35%; *10* — 40%; *11* — 50%

**Влияние концентрации кислоты.** Изменение концентрации азотной кислоты оказывает большое влияние как на границы устойчивости пассивного состояния, определяемые потенциалами активирования, так и на коррозионное поведение активированных сталей. Из рассмотрения зависимости скорости корозии от потенциала (фиг. 2) следует, что нержавеющая сталь может быть переведена в активное состояние в растворах азотной кислоты разных концентраций, вплоть до 50%-ной.

В концентрированных растворах азотной кислоты при 20° нам не удалось активировать сталь при помощи катодной поляризации. В этом случае анодные поляризационные кривые сливаются с осью ординат, что указывает на существование определенной концентрации азотной кислоты, выше которой сталь не может быть длительно активирована катодным током. Электрохимическая катодная защита, т. е. уменьшение скорости коррозии при сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений, обнаруживается для разбавленных (не выше 8%) растворов азотной кислоты. Возможно, что нержавеющую сталь можно катодно защитать и в более концентрированных растворах азотной кислоты. Потенциалы активирования нержавеющих сталей с увеличением в растворах азотной кислоты концентрации ионов водорода облагораживаются. Зависимости потенциала активирования от pH различны для разбавленных полностью диссоциированных (<18—20%) и более концентрированных растворов азотной кислоты (>20%), содержащих гомеополярные молекулы *. Для растворов концентраций ниже 20% зависимость потенциала активирования стали 1Х18Н11Б от pH при 20° выражается: $\varphi_A = +0{,}026 - 0{,}0095$ pH. Для 20% $HNO_3$ и более концентрированных растворов: $\varphi_A = -0{,}46 - 1{,}07$ pH.




Фиг. 3. Зависимость скорости коррозии нержавеющей стали 1Х18Н11Б, заполяризованной до определенного потенциала, от концентрации азотной кислоты при 20°

1 — φ = ±0,0 V; 2 — φ = —0,18 V; 3 — φ = —0,15 V

Потенциалы активирования нержавеющих сталей с увеличением температуры раствора смещаются в область положительных значений.

С увеличением концентрации азотной кислоты скорость коррозии нержавеющей стали, катодно заполяризованной до определенного потенциала, изменяется, проходя через максимум (фиг. 3). Положение и величина максимума скорости коррозии зависят от потенциала, температуры и состава стали.

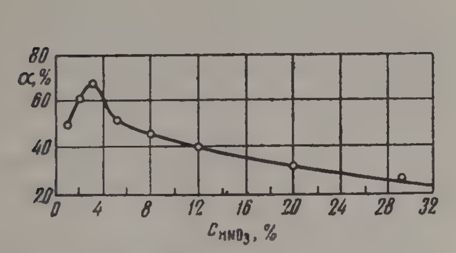
Из рассмотрения представленных на фиг. 4 и 5 зависимостей доли активной поверхности и анодной поляризуемости стали 1Х18Н11Б в активном состоянии от концентрации кислоты можно понять причину указанного характера изменения скорости коррозии. При постоянном потенциале с увеличением концентрации кислоты происходит ускорение растворения сталей на активной поверхности (уменьшается tgβ) с одновременным сокращением площади активных участков (уменьшается доля активной поверхности). Противоположное действие этих двух факторов приводит к такому состоянию, что с увеличением концентрации кислоты скорость коррозиии активированной до определенного потенциала стали сначала растет, при какой-то определенной концентрации кислоты достигает максимума, а затем падает до малых значений. Изменение положения и величины максимумов скорости коррозии в зависимости от потенциала, состава сталей и температуры может рассматриваться как следствие существования различий в скорости изменения доли активной поверхности и анодной поляризуемости стали в активном состоянии при увеличении концентрации кислоты.

Потенциалы активного состояния с увеличением концентрации кислоты уменьшаются, что свидетельствует о расширении областей потенциалов, в которых стали являются частично запассивированными.

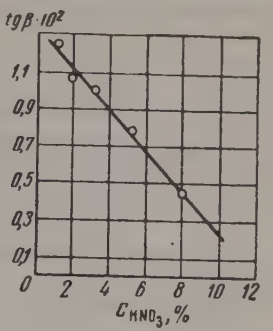
---

* Данные о степени диссоциации растворов азотной кислоты приводятся по работам [10, 11].

Аналитически зависимость потенциала активного состояния от концентрации азотной кислоты для стали 1Х18Н11Б при 20° может быть выражена уравнением: $\varphi_{а.с} = -0{,}11 - 0{,}015\ c$, где $c$ — концентрация кислоты в процентах. Это уравнение выведено из экспериментальных результатов (фиг. 2) для разбавленных (<10%) растворов кислот. Из



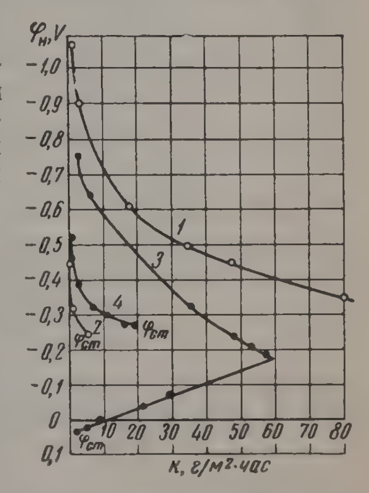

Фиг. 4. Зависимость доли активной поверхности стали 1Х18Н11Б при потенциале — 0,1 V и 20° от концентрации азотной кислоты




Фиг. 5. Зависимость анодной поляризуемости в активном состоянии стали 1Х18Н11Б при 20° от концентрации азотной кислоты

предположения о справедливости данного уравнения и для более концентрированных растворов были определены $\varphi_{а.с.}$, а затем по фиг. 2 и максимальные скорости коррозии стали из активного состояния ($k_{а.с.}$), необходимые для расчета доли активной поверхности в более концентрированных растворах. Расчет при таком предположении дал, очевидно, завышение значения доли активной поверхности, так как экспериментально мы не достигали начала катодной защиты стали в 12—40%-ных растворах азотной кислоты даже при потенциалах более отрицательных, чем предполагаемый полученный из указанной формулы потенциал активного состояния.

Характерным для коррозионного поведения нержавеющих сталей в растворах азотной кислоты является то, что в полностью активном состоянии, т. е. в области потенциалов, в которой имеет место катодная защита, скорость коррозии их, как и железа, во много раз выше, чем в растворах серной кислоты при одинаковом содержании ионов водорода. Для случая хромистых сталей это следует из фиг. 6, для хромоникелевых сталей — из сравнения наших результатов (фиг. 2) с результатами работы [3]. Отметим также, что зависимости скорости коррозии нержавеющих сталей от потенциала в растворах азотной кислоты близки к прямолинейным. В сернокислых растворах аналогичные зависимости имеют полулогарифмический характер [3].

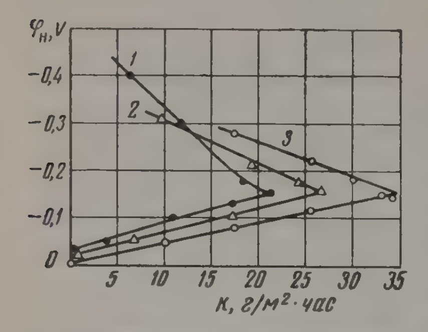



Фиг. 6. Зависимости скорости коррозии железа и стали 1Х13 от потенциала в 3%-ных растворах азотной и серной кислот:

$HNO_3$: 1 — Fe; 3 — 1Х13
$H_2SO_4$: 2 — Fe; 4 — 1Х13

**Влияние температуры и перемешивания кислоты.** При изучении влияния температуры на коррозионное и электрохимическое поведение нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты было установлено, что увеличение температуры изменяет потенциалы активирования, активного состояния, анодную поляризуемость

в активном состоянии и долю активной поверхности. Эти изменения происходят в тех же направлениях, как и при увеличении концентрации кислоты. Зависимости скорости коррозии от температуры (например для 3%-ной азотной кислоты представлены на фиг. 7) позволяют установить, контролируется ли процесс растворения активированной нержавеющей стали скоростью электродных реакций или скоростью диффузии реагентов или продуктов коррозии. Обычно считают, что для химических реакций является характерным увеличение скорости реакции в 2—4 раза при увеличении температуры на 10° [12], для диффузионных процессов — на 10—30% [13]. В табл. 1 приведены температурные коэффициенты скорости коррозии нержавеющей стали в 3%-ной азотной кислоте при разных потенциалах.




Фиг. 7. Зависимости скорости коррозии стали 1Х18Н11Б от потенциала в 3%-ной азотной кислоте при разных температурах: 1 — 3°; 2 — 10°; 3 — 20°

Величина температурного коэффициента скорости коррозии стали в 3%-ной кислоте при потенциале активного состояния равна 1,29. Из фиг. 7 и табл. 1 следует что процесс саморастворения стали из полностью активного состояния имеет преимущественный диффузионный контроль. При уменьшении скорости коррозии ниже $k_{а.\,с.}$, что имеет место при смещении потенциала в сторону положительных и отрицательных значений от $\varphi_{а.\,с.}$ (фиг. 7), рост величин температурных коэффициентов (табл. 1) указывает на снятие диффузионного торможения с процесса растворения стали. На основании близости температурных коэффициентов скорости коррозии полностью активной стали в 3%-ной азотной кислоте $\left(\frac{k^{20^\circ}_{а\cdot с\cdot}}{k^{10^\circ}_{а\cdot с\cdot}} = 1{,}29\right)$ и диффузии 3%-ной азотной кислоты $\left(\frac{D_{20^\circ}}{D_{10^\circ}} = 1{,}31\right)$ [14] можно, очевидно, считать, что процесс коррозии активной нержавеющей стали в азотной кислоте имеет преимущественный диффузионный контроль за счет замедленности подвода к поверхности стали азотной кислоты. В связи с этим следовало ожидать,

Таблица 1

**Температурные коэффициенты скорости коррозии стали 1Х18Н11Б в 3%-ной азотной кислоте при разных потенциалах**

| φ | −0,05 | −0,1 | −0,15 | −0,20 | −0,25 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{k^{20^\circ}}{k^{10^\circ}}$ | 1,89 | 1,41 | 1,29 | 1,31 | 1,39 |

Таблица 2

**Температурные коэффициенты скорости коррозии стали 1Х8Н11Б при φ=0,1 V в растворах азотной кислоты**

| $c_{HNO_3}$ в % | 5 | 12 | 20 | 29 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{K^{25^\circ}}{K_{25^\circ}}$ | 1,5 | 1,75 | 1,98 | 0,67 | 0,42 |

что увеличение концентрации азотной кислоты должно вести к снятию диффузионного торможения с процесса растворения активированной нержавеющей стали. Рост величины температурных коэффициентов скорости коррозии при постоянном потенциале с увеличением концентрации азотной кислоты подтверждает высказанное предположение (табл. 2).

Вывод о диффузионном торможении процесса растворения активированной нержавеющей стали в разбавленных растворах азотной ки-

слоты подкрепляется также данными о влиянии перемешивания кислоты на коррозионное поведение нержавеющих сталей (фиг. 2, кривые *3* и *3а*). Как и следовало ожидать, перемешивание кислоты, ведущее к ускорению подвода кислоты к поверхности стали, значительно увеличивает скорость коррозии активированной нержавеющей стали.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены особенности саморастворения нержавеющих сталей в растворах азотной кислоты при катодной поляризации в зависимости от потенциала, концентрации кислоты и температуры.

2. Процесс саморастворения нержавеющих сталей при катодной поляризации в растворах азотной кислоты имеет диффузионное торможение за счет замедленности стадии подвода кислоты к поверхности стали.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. Edeleanu, Nature **173**, 739 (1954).
2. Theo Heumann, Passivierende Filme und Deckschichten, Springer — Verlag, Berlin 1956, стр. 256.
3. Я. М. Колотыркин и Г. М. Флорианович, Химическая наука и промышленность **3**, 483 (1958).
4. Н. Д. Томашов, М. М. Куртепов и Е. Н. Миролюбов, Ж. физ. химии **32**, 904 (1958); Тезисы докладов на Всесоюзном научно-техническом совещании по коррозии и защите металлов, сб. 1, Профиздат, М., 1958, стр. 17.
5. Н. Д. Томашов, Успехи химии **24**, 453 (1955).
6. Н. Д. Томашов, Докл. АН СССР **89**, 1023 (1953); **88**, 705 (1953).
7. Н. Д. Томашов и Г. П. Чернова, Докл. АН СССР **89**, 121 (1953); **98**, 435 (1954)
8. K. F. Bonhoeffer, Z. Metallkunde **44**, 77 (1953).
9. А. М. Сухотин, Успехи химии **25**, 313 (1956).
10. И. В. Окнин, Ж. прикл. химии **24**, 167 (1951).
11. T. G. Owe Berg, Z. anorgan. und allgem. Chem. **265**, 3336 (1951).
12. А. И. Бродский, Курс физической химии, Госхимиздат, 1948.
13. И. Л. Розенфельд и Г. В. Акимов, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов, Оборонгиз, 1950, стр. 179.
14. В. П. Батраков, Коррозия конструкционных материалов в агрессивных средах, Оборонгиз, 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Л. А. ЛОВАЧЕВ*

# ТЕОРИЯ ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

## СООБЩЕНИЕ 1. ДВА АКТИВНЫХ ЦЕНТРА

В настоящей статье на основании результатов, полученных в предыдущих работах [1, 2], в которых цепной механизм реакции разложения представлялся упрощенной схемой с активным центром одного вида, выводятся соотношения для определения скорости распространения пламени в системе с двумя активными центрами.

**Схема реакции и система уравнений.** Схема реакции, в которой $A$ и $Б$ — представляют исходные вещества, $C$ — конечный продукт реакции и $P_1$ и $P_2$ — активные центры, принимается в следующем виде:

$$M + A \rightarrow 2P_1 + M, \quad \Phi_1 = h_{R1}R_1(T'); \tag{1}$$

$$M + Б \rightarrow 2P_2 + M, \quad \Phi_2 = h_{R2}R_2(T'); \tag{1'}$$

$$P_1 + Б \rightarrow C + P_2, \quad Q_1n_1 = h_1F_1n_1 = h_1K_1(T')\, n_Б n_1; \tag{2}$$

$$P_2 + A \rightarrow C + P_1, \quad Q_2n_2 = h_2F_2n_2 = h_2K_2(T')\, n_A n_2; \tag{3}$$

$$P_2 + C \rightarrow Б + P_1, \quad Q_3n_2 = h_3F_3n_2 = h_3K_3(T')\, n_C n_2; \tag{2'}$$

$$P_1 + C \rightarrow A + P_2, \quad Q_4n_1 = h_4F_4n_1 = h_4K_4(T')\, n_C n_1; \tag{3'}$$

$$2P_1 + M \rightarrow A + M, \quad X_1n_1^2 = h_{W1}W_1(T')\, n_1^2; \tag{4}$$

$$2P_2 + M \rightarrow Б + M, \quad X_2n_2^2 = h_{W2}W_2(T')\, n_2^2. \tag{4'}$$

Справа записаны выражения для скоростей выделения тепла. Здесь $h_i$ — тепловой эффект реакции (в *кал/М*); $n_1$ и $n_2$ — концентрации активных центров $P_1$ и $P_2$ (в *М/г* смеси); $n_A$, $n_Б$ и $n_C$ — концентрации веществ $A$, $Б$ и $C$ (в *М/г* смеси); $K_i$ и $W_i$ — константы скоростей реакций (в $г^2/см^3 \cdot М \cdot сек$); $R_i$ — скорость зарождения цепей ($М/см^3 \cdot сек$); $T'$ — температура (в °К). Принято, что коэффициенты диффузии исходных веществ $D_A$ и $D_Б$ и продукта реакции $D_C$ равны коэффициенту температуропроводности ($\lambda = c\rho D_A = c\rho D_Б = c\rho D_C$), и поэтому скорости зарождения цепей (1) и (1′), а также выражения для $F_i$ записаны как функции только температуры.

Система уравнений, описывающих процесс стационарного распространения ламинарного плоского пламени, для приведенной схемы реакции и принятых условий сводится к трем уравнениям:

$$\lambda p \frac{dp}{dT} - Bcp + Q_1n_1 + Q_2n_2 + Q_3n_2 + Q_4n_1 + \sum X_i n_i^2 + \sum \Phi_i = 0, \tag{5}$$

$$D\frac{d^2n_1}{dx^2} - B\frac{dn_1}{dx} + F_2n_2 + F_3n_2 - F_1n_1 - F_4n_1 + R_1 - W_1n_1^2 = 0, \tag{6}$$

$$D\frac{dn_2}{dx^2} - B\frac{dn_2}{dx} + F_1n_1 + F_4n_1 - F_2n_2 - F_3n_2 + R_2 - W_2n_2^2 = 0, \tag{7}$$

где $B = u\rho$, $D = \rho D_{P_1} = \rho D_{P_2}$, $T = T' - T'_0$, $\sum X_i n_i^2 = X_1 n_1^2 + X_2 n_2^2$,

$$\sum \Phi_i = \Phi_1 + \Phi_2 \text{ и } p = \frac{dT}{dx},$$

где $x$ — координата на оси нормальной поверхности пламени (в *см*): $u$ — скорость потока, направленного по оси $x$ (в *см/сек*); $\rho$ — плотность (в *г/см*$^3$); $\lambda$ — теплопроводность смеси (в *кал/см·сек·град*); $c$ — теплоемкость при постоянном давлении (в *кал/г·град*); $D_{P_1}$ и $D_{P_2}$ — коэффициенты диффузии активных центров (в *см*$^2$*/сек*). Индекс „0" — относится к начальному состоянию свежей смеси ($T' = T'_0$), индекс „г" — к состоянию при температуре горения ($T' = T'_г$), а индекс „$m$" — к состоянию, отвечающему максимальному значению градиента температуры ($T' = T'_m$). Крайние значения функций скоростей химических реакций равны нулю [1, 2], а граничные условия к уравнениям (5) — (7) сходны с приведенными в [1].

**Определение скорости распространения пламени.** Соотношение для определения скорости распространения пламени с учетом скорости зарождения и скорости квадратичного обрыва цепей при упрощенной схеме цепной реакции было получено в [2]. На численных примерах в [2] было установлено, что учет скоростей зарождения и квадратичного обрыва цепей оказывает весьма малое влияние на расчетное значение скорости распространения пламени, так как концентрация активного центра в зоне реакции определяется в основном диффузией его из областей с высокой концентрацией — в системах с неразветвленными реакциями или в случаях, когда скорость разветвляющего процесса много меньше скорости процесса продолжения цепи. Поэтому для упрощения результатов настоящего рассмотрения сначала будет принято, что $R_1 = R_2 = 0$ и $W_1 = W_2 = 0$. В дальнейшем будет показано — как рассчитывается скорость распространения с учетом скоростей зарождения ($R_i \neq 0$) и квадратичного обрыва цепей ($W_i \neq 0$) при помощи приближенных соотношений, полученных в [2].

Метод решения поставленной задачи, основанный на представлении решений уравнений типа (6) и (7) в виде полиномов второй степени, подробно изложен в [1], где этот приближенный метод был проверен путем сопоставления с результатами численного интегрирования исходной системы уравнений. Согласно [1] и на основании (5) — (7), концентрации активных центров при температуре $T = T_m$, отвечающей максимальному значению градиента температуры $p = p_m$, представим в виде

$$n_{1m} = t_1 + (G_{2m}n_{2m} - G_{1m}n_{1m} - Bl_1p_m)N, \tag{8}$$

$$n_{2m} = t_2 + (G_{1m}n_{1m} - G_{2m}n_{2m} - Bl_2p_m)N, \tag{9}$$

где $G_1 = F_1 + F_4$, $G_2 = F_2 + F_3$, $l_1 = \dfrac{n_{1г} - n_{10}}{T_г}$, $l_2 = \dfrac{n_{2г} - n_{20}}{T_г}$,

$$N = \frac{r}{2D_m p_m^2}, \quad t_1 = n_{10} + l_1 T_m, \quad t_2 = n_{20} + l_2 T_m,$$

$$r = T_m(T_г - T_m), \quad T_m = 0{,}5T_г.$$

Складывая (8) и (9), найдем суммарную концентрацию активных центров при $T = T_m$

$$n_m = n_{1m} + n_{2m} = t - Blp_mN, \tag{10}$$

где $t = t_1 + t_2$ и $l = l_1 + l_2$.
Решая (8) и (9) с учетом (10), получим окончательные выражения для концентраций активных центров при $T = T_m$

$$n_{1m} = \frac{t_1 + G_{2m}Nn_m - Bl_1p_mN}{1 + (G_{1m} + G_{2m})N}, \tag{11}$$

$$n_{2m} = \frac{t_2 + G_{1m}Nn_m - Bl_2p_mN}{1 + (G_{1m} + G_{2m})N}. \tag{12}$$

Теперь для суммарной скорости тепловыделения $Q_mn_m = S_{1m}n_{1m} + S_{2m}n_{2m}$, входящей в уравнение (5), получим (при $R_1 = R_2 = 0$ и $W_1 = W_2 = 0$), подставляя (11) и (12):

$$Q_mn_m = \frac{S_{1m}(t_1 + G_{2m}Nn_m - Bl_1p_mN) + S_{2m}(t_2 + G_{1m}Nn_m - Bl_2p_mN)}{1 + (G_{1m} + G_{2m})N}, \tag{13}$$

где $S_1 = Q_1 + Q_4$ и $S_2 = Q_2 + Q_3$.
Подставляя в (13) $n_m$ по (10), после преобразований найдем

$$Q_m = \frac{(l_1S_{1m} + l_2S_{2m}) + (S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m})Nl}{l(1 + G_{1m}N + G_{2m}N)}. \tag{14}$$

Определением суммарной концентрации активных центров $n_m$ по (10) и суммарной величины $Q_m$ по (14) задача о распространении пламени с двумя активными центрами сводится к тому решению, которое было получено в предыдущих работах [1 — 3] для упрощенной схемы цепной реакции с активным центром одного вида. Этим подтверждается реальность принимавшейся ранее упрощенной схемы.

В [3] для максимального значения градиента температуры $p_m = p_*$ было получено соотношение

$$p_m^2 = Q_m \frac{r}{2D_m} L, \tag{15}$$

где $L = \frac{l}{c}\frac{(\varkappa - 2q)}{2q}$, $q = \frac{\mu_0}{\mu_m}\left(\frac{T'_0}{T'_m}\right)^{a-1}$ при $D_P \sim (T')^a$ и $\varkappa = \frac{cD_0}{\lambda_0}$.

Подставляя (15) в (14) и учитывая обозначения к (8) и (9), найдем из квадратного уравнения

$$Q_m = \frac{(LQ_l - G_m) \pm \sqrt{(LQ_l - G_m)^2 + 4LQ_G}}{2L}, \tag{16}$$

где $Q_l = \frac{l_1S_{1m} + l_2S_{2m}}{l}$,

$$Q_G = S_{1m}G_{2m} + S_{2m}G_{1m} \text{ и } G_m = G_{1m} + G_{2m}.$$

Пренебрегая величиной $LQ_l$ по сравнению с $G_m$, т. е. считая, что $LQ_l \ll G_m$ (практически это всегда имеет место), и разлагая радикал в (16) в ряд, получим для $Q_m$ приближенное соотношение, которое будет давать значение,

практически совпадающее с $Q_m$, вычисленным по соотношению (16):

$$Q_m \approx \frac{Q_G}{G_m} = \frac{(Q_{1m}+Q_{4m})(F_{2m}+F_{3m})+(Q_{2m}+Q_{3m})(F_{1m}+F_{4m})}{F_{1m}+F_{2m}+F_{3m}+F_{4m}}. \qquad (17)$$

Полагая, что скорости процессов, параллельных процессам (2) и (3), равны нулю (или пренебрежимо малы; $F_4 \ll F_1$ и $F_3 \ll F_2$,), т. е. считая, что $F_4=0$ и $F_3=0$ (или $F_4 \approx 0$ и $F_3 \approx 0$), получим из (17) более простое соотношение для определения $Q_m$ при этих условиях:

$$Q_m = (h_1+h_2)\frac{F_{1m}F_{2m}}{F_{1m}+F_{2m}}. \qquad (18)$$

Наконец в соответствии с [3] найдем для определения скорости распространения пламени $u_0$ уже известное соотношение:

$$u_0 = \varphi\frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{n_г Q_m \rho_m D_{Pm}}{2cT_г}}, \qquad (19)$$

где $\varphi = 2\sqrt{\frac{2q}{\varkappa}\left(1-\frac{2q}{\varkappa}\right)}$, $n_г = n_{1г}+n_{2г}$,

$D_P = D_{P1} = D_{P2}$, а $Q_m$ — определяется по (16), (17) или (18).

Полагая, как в [1], что распределение концентраций $P_1$ и $P_2$ определяется значениями величин при $T=T_m$, получим по (11) и (12) зависимости концентраций активных центров от температуры:

$$n_1(T) = \frac{(2D_m p_m^2 l_1)T + (G_{2m}n_m - \eta l_1 p_m^2)T(T_г - T)}{2D_m p_m^2 + (G_{1m}+G_{2m})T(T_г-T)}, \qquad (20)$$

$$n_2(T) = \frac{(2D_m p_m^2 l_2)T + (G_{1m}n_m - \eta l_2 p_m^2)T(T_г - T)}{2D_m p_m^2 + (G_{1m}+G_{2m})T(T_г-T)}, \qquad (21)$$

где $n_m = \frac{n_г}{2}\left(1-\frac{2q}{\varkappa}\right)$, $\eta = 4D_m q\frac{1}{\varkappa T_m}$, а $p_m$ находится по (15).

В соответствии с (2), (2′), (3) и (3′) $h_1 = -h_4$ и $h_2 = -h_3$. Однако в соотношениях этого раздела для $Q_m$ равные по абсолютной величине тепловые эффекты не вынесены за скобку, так как в общем случае процессы (2′) и (3′), приводя соответственно к образованию $P_1$ и $P_2$, могут и не быть процессами, в точности обратными (2) и (3), а будут приводить к образованию каких-либо других веществ — вместо *Б* и *А*. В таком случае их тепловые эффекты и тепловые эффекты (2) и (3) не будут равны по абсолютной величине.

**Об учете скоростей зарождения и скоростей квадратичного обрыва цепей.** Для определения скорости распространения пламени с учетом скорости зарождения цепей в [3] было получено приближенное соотношение в виде коэффициента скорости $\xi$ (приводится с обозначениями и размерностями по [3], которые отмечены штрихами, так как они отличны от принятых в настоящей статье):

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1+\sqrt{1+M}\right)}, \qquad (22)$$

где
$$M = \frac{32qx}{(\varkappa-2q)^2}\,\frac{R'_m}{K'_m(n'_г)^2}.$$

В соответствии с [3] и с результатами и обозначениями настоящего рассмотрения [см. (10) и (19)] очевидно, что $R'_m = \mu'(R_{1m} + R_{2m})$,

$n'_г = \mu'(n_{1г} + n_{2г})$ и $K_m = 2Q_m/\mu' c T_г$. Подставляя эти соотношения в (22), найдем $\xi$ в обозначениях настоящей статьи:

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{\frac{16 q \varkappa c T_г}{(\varkappa - 2q)^2 n_г^2 Q_m}(R_{1m} + R_{2m})}\right)} \qquad (23)$$

Соотношение для определения скорости распространения пламени с учетом скорости квадратичного обрыва цепей было получено в [2]. Ввиду сложности этого соотношения здесь будет использовано полученное там же простое приближенное соотношение в виде коэффициента скорости $\psi$, допустимость применения которого была в [2] обоснована на численных примерах. Для настоящего случая (в обозначениях и с размерностями по [2]) получим по [2] после упрощений

$$\psi = \left(1 + \frac{2q}{\varkappa}\frac{W'_m}{K'_m}\right)^{-\frac{1}{2}} \qquad (24)$$

Подставляя в соответствии с [2] и с настоящими условиями $W'_m = (W_{1m} + W_{2m})/\mu'$ и $K'_m = 2Q_m/\mu' c T_г$ в (24), найдем соотношение для $\psi$ в обозначениях настоящей статьи:

$$\psi = \left[1 + \frac{q c T_г}{\varkappa Q_m}(W_{1m} + W_{2m})\right]^{-\frac{1}{2}} \qquad (25)$$

**Соотношение для определения скорости распространения пламени с учетом всех процессов.** Теперь на основании результатов, полученных в предыдущих разделах, можно записать окончательное выражение для определения скорости распространения пламени, отвечающее исходной системе уравнений (5) — (7) и учитывающее все процессы по (1), (1′), (2), (2′), (3), (3′), (4) и (4′):

$$u_0 = \varphi\xi\psi\frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{n_г Q_m \rho_m D_{Pm}}{2 c T_г}}, \qquad (26)$$

где $\varphi$, $n_г$ и $D_P$ — находятся по соотношениям к (19), $\xi$ — по (23), $\psi$ — по (25), а $Q_m$ — определяется по (16), (17) или (18).

Из соотношений (23) и (25) следует, что при $R_{1m} = R_{2m} = 0$ коэффициент $\xi = 1$, а при $W_{1m} = W_{2m} = 0$ коэффициент $\psi = 1$. При этом соотношение (26) переходит в более простое соотношение (19). Влияние скорости зарождения цепей на величину $u_0$ при прочих сходных условиях зависит от отношения $(R_{1m} + R_{2m})/Q_m$, так как увеличение (или уменьшение) скорости тепловыделения, приводя к возрастанию (или снижению) градиентов температуры и концентраций, увеличивает (или уменьшает) количество активных центров при $T = T_m$, доставляемых диффузией, что ведет к понижению (или повышению) роли скорости зарождения цепей. Поэтому же увеличение $Q_m$ приводит к уменьшению влияния скорости квадратичного обрыва цепей на величину скорости распространения пламени.

Допустимость применения в соотношении (26) величины $Q_m$ по (18) (при $F_4 < F_1$ и $F_3 < F_2$) по сравнению с более правильной величиной $Q_m$ по (17) зависит от необходимой точности результатов расчета и значений $F_4$ и $F_3$ по сравнению с $F_1$ и $F_2$ и легко оценивается по соотношению (17).

## ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее при рассмотрении пламени разложения [1—3] механизм последовательной (неразветвленной) цепной реакции представлялся упрощенной схемой с активным центром одного вида. Соотношения (17) и (10) дают возможность определять для этой упрощенной схемы [1, 2] эффективную

константу скорости процесса продолжения цепи и величину эффективной концентрации активного центра одного вида — по данным для реакционной схемы с двумя активными центрами.

Из рассмотрения соотношения (18) вытекает, что величина $Q_m$, от которой зависит скорость выделения тепла в (19), а следовательно и скорость распространения пламени, определяется в основном наименьшей из величин $F_{1m}$ или $F_{2m}$. Величина $Q_m$ не зависит от $n_{1г}$ и $n_{2г}$ и от отдельных тепловых эффектов $h_1$ и $h_2$, а определяется алгебраической суммой тепловых эффектов двух последовательных процессов, обеспечивающих продолжение цепи. Если, например, $F_{1m} < F_{2m}$, то $Q_m \approx (h_1 + h_2) E_{1m}$ (при $F_{1m} = F_{2m}$, $Q_m = (h_1 + h_2) F_{1m}/2 = (h_1 + h_2) F_{2m}/2$). Поэтому воздействие на величину $u_0$ при $G_{1m} < G_{2m}$ [по соотношению (17)] может быть оказано при прочих сходных условиях только за счет изменения наименьшей величины $G_{1m} = F_{1m} + F_{4m}$, так как даже значительной изменение $G_{2m} = F_{2m} + F_{3m}$ не будет оказывать сколько-нибудь заметного влияния на скорость распространения пламени, пока будет $G_{1m} < G_{2m}$. Скорость выделения тепла зависит еще от $n_г = n_{1г} + n_{2г}$, которая будет в основном определяться наибольшей из концентраций двух активных центров при температуре горения. Существенно, что наибольшая концентрация определяется, как это следует из соотношения (19), сравнением концентраций в молях на грамм смеси или пропорциональных им парциальных давлений. Активный центр с наибольшим парциальным давлением при температуре горения будет определяющим (ведущим) активным центром.

В [4] исследовалось влияние давления и температуры на скорость распространения пламени по соотношению, полученному для упрощенной схемы реакции [1]. Влияние учета разветвления и обрыва цепей на зависимость $u_0$ от давления было качественно рассмотрено в [2]. Зависимости $u_0$ от давления и температуры горения $T_г$, главным образом определяются изменением концентраций активных центров с давлением и температурой. В [4] для углеводородо-воздушных и углеводородо-кислородных горючих смесей принималось, что определяющим (ведущим) является какой-либо один из нескольких активных центров, последовательно принимающих участие в цепной реакции горения. Соотношение (19) дает возможность количественно оценивать ведущую роль одного из двух активных центров при одинаковых коэффициентах их диффузии. При схеме реакции, принятой в настоящей статье, ведущим активным центром будет тот, парциальное давление которого при температуре горения будет наибольшим. Если, например, $n_{1г} = 10 \cdot n_{2г}$, то расчет зависимости $u_0$ от давления по соотношению типа (19) только с учетом изменения $n_{1г}$ (т. е. в предположении, что $n_{2г} \approx 0$) приведет к ошибке в $u_0$ не более 5%. При сохранении примерно равных $n_{1г}$ и $n_{2г}$ зависимость $u_0$ от давления $P_\Sigma$ будет промежуточной между двумя случаями, для которых $u_0(P_\Sigma)$ рассчитано только по $n_{1г}$ или только по $n_{2г}$. Концентрации различных активных центров могут по-разному зависеть от давления для данной смеси. При изменении исходного состава смеси быстрота изменения концентрации данного активного центра с давлением меняется. Эти особенности на примерах этилено-воздушных смесей различного состава показаны на графиках в [4]. Поэтому с уменьшением давления ведущая роль (в указанном выше смысле) может переходить от одного активного центра к другому, концентрация которого при снижении давления возрастает быстрее.

Зависимость $u_0$ от температуры горения $T'_г$ в значительной степени определяется изменением концентраций активных центров с $T'_г$. Угол наклона на графике опытной зависимости в координатах «логарифм $u_0$ — обратная температура», главным образом зависит от теплоты образования активного центра [4]. Поэтому при анализе опытных данных при помощи формул, полученных без учета диффузии активного центра, вместо энергии активации $E$ будет находиться некоторое эффективное значение $E_ф = H_i + E$, где $H_i$ — эффективная теплота, которая зависит от исходно-

го состава горючей смеси и определяется соотношением пропорциональности $\sqrt{n_{i\text{г}}} \sim \exp(-H_i/RT'_{\text{г}})$.

Соотношение (19) дает возможность определять константы и энергии активации процессов (2) и (3) по опытным зависимостям $u_0$ от $T'_{\text{г}}$ в том случае, когда $F_3 = F_4 = 0$. Если, например, в смесях с избытком вещества $Б$ $F_{1m} > F_{2m}$, то из соотношения (18) следует, что $Q_m \approx (h_1 + h_2) F_{2m}$, и можно определить константу и энергию активации процесса (3). Если же в смесях с избытком $A$ $F_{1m} < F_{2m}$, то $Q_m \approx (h_1 + h_2) F_{1m}$, и можно найти константу и энергию активации процесса (2). Определив, например, константу и энергию активации процесса (3), легко найти константу и энергию активации процесса (2) по зависимости $u_0$ от $T'_{\text{г}}$ в смесях с избытком $A$. Когда известны константа и энергия активации какого-либо одного из процессов (2) или (3), то константа и энергия активации второго процесса определяются по соотношениям (18) и (19) при любых $F_{1m}$ и $F_{2m}$, если известна опытная зависимость $u_0$ от $T'_{\text{г}}$. Зависимость $n_{\text{г}} = n_{1\text{г}} + n_{2\text{г}}$ от температуры горения, необходимая для нахождения опытных значений констант и энергий активации процессов (2) и (3), рассчитывается по соответствующим константам равновесия.

Распределение концентраций активных центров в зависимости от изменения температуры дается соотношениями (20) и (21). Если, например, $n_{1\text{г}} > n_{2\text{г}}$, то ведущим активным центром будет $P_1$, и суммарная концентрация активных центров при температуре $T = T_m$, отвечающей максимальному значению градиента температуры, будет в основном определяться диффузией $P_1$, а зависимость $n(T) = n_1(T) + n_2(T)$ будет иметь вид кривой, непрерывно возрастающей от начальной концентрации $n = n_0$ до конечной $n = n_{\text{г}}$, наибольшей по величине от начальной температуры до температуры горения. Зависимость $n_1(T)$ будет представлена кривой такого же характера, а кривая зависимости $n_2(T)$ будет иметь максимум между начальной температурой и температурой горения, так как при относительно малом $l_2$ величина числителя в соотношении (21) будет определяться в основном зависимостью $F_{1m} n_m T (T_{\text{г}} - T)$. При схеме неразветвленной реакции, принятой в настоящей статье, и реальных величинах скоростей зарождения цепей обе кривые $n_1(T)$ и $n_2(T)$ не могут одновременно иметь максимумы в зоне реакции.

**Численные расчеты.** Полученное соотношение (26) позволяет произвести вычисление абсолютных теоретических значений скоростей распространения пламени для реальных случаев, взяв найденные на опыте (независимыми чисто кинетическими методами) необходимые для расчета значения констант скоростей и энергий активации элементарных процессов. Приведенная в начале статьи схема цепной реакции имеет место при горении хлоро-водородных смесей.

Таблица

Опытные и теоретические значения скоростей распространения пламени (*в см/сек*) для хлоро-водородных смесей

| Состав горючей смеси | $0{,}6H_2 + 0{,}4Cl_2$ | $0{,}5H_2 + 0{,}5Cl_2$ |
|---|---|---|
| Опытные данные Бартоломе [5] | 405 | 350 |
| По соотношению (26) | 350 | 485 |

Для двух случаев хлоро-водородного пламени по соотношению (26) были рассчитаны теоретические значения скоростей распространения пламени, которые приводятся в таблице вместе с соответствующими опытными величинами по данным Бартоломе [5]. Константы скоростей процессов (2) и (3) были приняты по [6]:

$$K_1 = 10^{13{,}9} \rho^2 \exp\left(-\frac{5500}{RT'}\right), \quad K_2 = 10^{13{,}4} \rho^2 \exp\left(-\frac{2500}{RT'}\right)$$

(было принято, что $K_3 = 0$ и $K_4 = 0$). Коэффициенты переноса взяты по [7]: $(D_{P1})_0 = 0{,}19$ (атом Cl), $(D_{P2})_0 = 1{,}04$ (атом H) и $\lambda_0 = 8{,}6 \cdot 10^{-5}$. При

выводе соотношения (26) предполагалось, что оба активных центра имеют одинаковые коэффициенты диффузии. Поэтому для хлоро-водородной смеси было необходимо определить некоторое эффективное значение коэффициента диффузии для атомов хлора и атомов водорода. Так как скорость распространения пламени в системе с неразветвленной реакцией определяется диффузионным потоком активных центров, то эффективное значение коэффициента диффузии для соотношения (26) было рассчитано по соотношению $D_{Pm} = (D_{P1m}n_{1г} + D_{P2m}n_{2г})/(n_{1г} + n_{2г})$. В следующей статье будет опубликовано решение для случая, когда $D_{P1} \neq D_{P2}$. Для исходых составов горючей смеси, приведенных в таблице, $\xi = 1,00$ и $\psi = 1,00$, хотя для константы скорости зарождения атомов хлора принималось наибольшее возможное значение.

Принимая во внимание сопоставление теоретических значений $u_0$, вычисленных по соотношению типа (26), с результатами численного интегрирования исходной системы уравнений для активного центра одного вида, приведенными в [1], а также соответствие между опытными и теоретическими значениями по таблице, можно сделать вывод о том, что теоретическое рассмотрение распространения пламени в системах с неразветвленными цепными реакциями правильно описывает процесс реального распространения такого пламени.

## ВЫВОДЫ

1. Для схемы цепной реакции с двумя активными центрами, последовательно реагирующими с исходными веществами и восстанавливающими друг друга, получено соотношение для определения скорости распространения пламени с учетом диффузии обоих активных центров, а также с учетом скорости зарождения и скорости квадратичного обрыва цепей.

2. Для двух случаев горения хлоро-водородных смесей вычислены теоретические значения скоростей распространения пламени, которые находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными.

3. Качественно рассмотрены особенности зависимостей скорости распространения пламени от давления и температуры горения, которые вытекают из решения с учетом диффузии двух активных центров по сравнению с результатами, установленными из рассмотрения упрощенной схемы с активным центром одного вида.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
25.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1740.
2. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 645.
3. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 442.
4. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 204.
5. E. Bartolomé, Z. Elektrochem. **54**, 169 (1950).
6. A. F. Trotmen-Dickenson, Gas Kinetics, London, 1955, 182—186.
7. K. Hellwig, R. C. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 77, 232 (1955).

---

**Поправка**

В № 4 журнала за 1960 г. на стр. 649 в табл. 2 цифру в третьей строке второй графы следует читать 7,35 *.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Б. А. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА*

# СИНТЕЗ ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

## СООБЩЕНИЕ 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ФУРФУРОЛОМ, ПИРОСЛИЗЕВОЙ И ФУРИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Работами Камая и Кухтина [1] было показано, что полные эфиры фосфористой кислоты присоединяются к α, β-непредельным альдегидам и α, β-непредельным кислотам с образованием эфиров фосфиновых кислот:

$$CH_2{=}CH{-}\underset{H}{\underset{|}{C}}{=}O + (RO)_3P \rightarrow (RO_2)\underset{O}{\underset{\|}{P}}{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}OR$$

$$CH_2{=}CH{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{=}O + (RO_3)P \rightarrow (RO)_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}{-}CH_2{-}CH_2{-}COOR$$

Можно было предполагать, что сопряженные системы с большим количеством двойных связей также будут способны к подобному роду присоединений. Подобного рода системы имеются в альдегидах и кислотах фуранового ряда. В случае присоединения триалкилфосфитов к ним должны получаться эфиры фосфиновых кислот с замещенным фурановым или дигидрофурановым радикалом

$$(RO)_3P + C_4H_3O{-}\underset{H}{\underset{|}{C}}{=}O \rightarrow (RO)_2P(O){-}C_4H_3O{=}CHOR \rightarrow (RO)_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}{-}C_4H_2O{-}CH_2OR$$

$$(RO)_3P + C_4H_3O{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{=}O \rightarrow (RO)_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}{-}C_4H_3O{-}COOR$$

$$(RO)_3P + C_4H_3O{-}CH{=}CH{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{=}O \rightarrow (RO)_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}{-}C_4H_3O{=}CH{-}CH_2{-}COOR$$

или

$$(RO)_2\underset{O}{\underset{\|}{P}}{-}C_4H_2O{-}CH_2{-}CH_2{-}COOR$$

Проведение указанных реакций показало, что процесс взаимодействия идет сложнее. Лишь в случае фурилакриловой кислоты нами был

выделен продукт реакции, отвечающий приведенной схеме. При нагревании триэтилфосфита и триизопропилфосфита с фурфуролом при 160°, как показал опыт, происходило окисление фосфита до фосфата за счет кислорода альдегидной группы. Из продуктов реакции в небольших количествах был выделен дифурилэтилен с т. пл. 100—101°

$$2(RO)_3P + 2OCH—C_4H_3O \rightarrow 2(RO)_3P{=}O + C_4H_3O—CH{=}CH—C_4H_3O$$

Таким образом, триалкилфосфит ведет себя как акцептор кислорода, отнимая его от альдегидной группы.

Для выяснения возможности протекания описанной выше реакции и для других альдегидов нами были поставлены опыты взаимодействия триэтилфосфита и трипропилфосфита с бензальдегидом в жестких условиях. И в этом случае, наряду с продуктом присоединения триэтилфосфита к альдегидной группе, реакцией, описанной Абрамовым [2]

$$(RO)_3P + CHOC_6H_5 \rightarrow (RO)_2—\underset{\underset{O}{\|}}{P}—\underset{\underset{OR}{|}}{CH}—C_6H_5$$

был выделен триалкилфосфат и в небольших количествах стильбен с т. пл. 124—125°.

Описанная в настоящем сообщении реакция отнятия кислорода фосфитом имеет аналогию в отнятии фосфитами серы от меркаптанов и дисульфидов, как это было найдено [3, 4].

При нагревании триэтилфосфита или триизопропилфосфита с пирослизевой кислотой до 130—160° из продуктов реакции нами были выделены этиловый и соответственно изопропиловый эфир пирослизевой кислоты. Таким образом, в этом случае произошла реакция этерификации пирослизевой кислоты фосфористым эфиром аналогично тому, как диалкилфосфористые кислоты этерифицируют карбоновые кислоты [5].

Взаимодействие между триэтилфосфитом и фурилакриловой кислотой происходит сложно. Из продуктов реакции были выделены: диэтилфосфористая кислота, этиловый эфир фурилакриловой кислоты и продукт с т. кип. 157—158° (3 *мм*); $n_D^{20}$1,4820; $d_0^{20}$1,1709; *MR*74,05. По анализу полученное вещество отвечало продукту присоединения триэтилфосфита к фурилакриловой кислоте. Строение продукта ближе не устанавливалось.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Взаимодействие триэтилфосфита с фурфуролом.** 10,5 *г* триэтилфосфита и 6,1 *г* свежеперегнанного фурфурола нагревались в колбе Арбузова при 160° в течение 3 час. Бесцветная вначале смесь при температуре ~140° постепенно стала окрашиваться в бурый цвет и в конце нагревания стала темно-коричневого цвета. При перегонке в вакууме получены две фракции: фр. I, т. кип. 54—63° (3 *мм*); 3,5 *г*; $n_D^{20}$1,4810 и фр. II, т. кип. 63—85° (3 *мм*): **7,7 *г*; $n_D^{20}$1,4450; в остатке — твердая смола.**

При вторичной перегонке на колонке в 8 теоретических тарелок выделен продукт с т. кип. 78,5—80° (4,5—5 *мм*) в количестве 2,7 *г*; $n_D^{20}$1,4095; $d_0^{20}$1,0723. По данным анализа, он соответствовал триэтилфосфату. Найдено: P 16,71%. $C_6H_{15}O_4P$. Вычислено: P 17,01%. По литературным данным: т. кип. 99,2° (13 *мм*); $d_4^{20}$1,0681; $n_D^{20}$1,4061. Из следующей за триэтилфосфатом фракции были выделены кристаллы (иглы) с т. пл. ~101—102°;

последние не содержали фосфора. Смешанная проба с дифурилэтиленом, выделенным в опыте с триизопропилфосфитом, депрессии не дала.

**Взаимодействие триизопропилфосфита с фурфуролом.** Опыт проведен с большими количествами реагирующих веществ, чем в первом случае. 21,5 *г* триизопропилфосфита и 10 *г* фурфурола нагревались при 160—165° (внутри смеси) 5 час. Получена густая темно-коричневая жидкость. После двукратной перегонки получено 11 *г* (~50%) продукта с т. кип. 87,5—88,5° (5 *мм*) (на колонке в 8 теоретических тарелок); $n_D^{20}$ 1,4062; $d_0^{20}$ 0,9876; найдено *MR* 55,77; вычислено *MR* 55,75. По литературным данным для триизопропилфосфата: т. кип. 105° (13 *мм*); $d_0^{20}$ 0,9851; $n_D^{20}$ 1,4066. Из высших фракций выделено небольшое количество кристаллического вещества с т. пл. 100—101° (из этилового спирта). Найдено: С 74,76; Н 5,04%. Фосфора нет. $C_{10}H_8O_2$. Вычислено: С 75,00; Н 5,03%.

**Взаимодействие триэтилфосфита с пирослизевой кислотой.** В колбу Арбузова помещалось 4,58 *г* пирослизевой кислоты и 10 *мм* сухого бензола. Половина бензола была отогнана для удаления следов воды из пирослизевой кислоты. К оставшейся суспензии было прилито 6,8 *г* фосфита (1 *М* на 1*М* кислоты). Смесь нагревалась при 130—140° 3 часа. После ряда перегонок выделена фракция с т. кип. 53—58° (3 *мм*); 2 *г*; $d_0^{20}$ 1,0782; $n_D^{20}$ 1,4175. По литературным данным: т. кип. 76° (14 *мм*); $d_4^{20}$ 1,0756; $n_D^{20}$ 1,4080. По анализу выделенная фракция соответствовала нечистой диэтилфосфористой кислоте и, вероятно, загрязнена этиловым эфиром пирослизевой кислоты. Последнее подтверждается тем, что из следующей фракции, а именно из фракции с т. кип. 58—64° (3 *мм*) было выделено 0,6 *г* кристаллов с т. пл. 35—47° (промытые петролейным эфиром). Литературные данные для этилового эфира пирослизевой кислоты следующие: т. пл. 34—35°; т. кип. 195°; $n_D^{20}$ 1,4797. Как видно из приведенных данных, точки кипения диэтилфосфита и этилового эфира пирослизевой кислоты очень близки.

**Взаимодействие триизопропилфосфита с пирослизевой кислотой.** Смесь 20,8 *г* триизопропилфосфита и 11,2 *г* пирослизевой кислоты (т. пл. 130—131°) нагревалась в колбе Арбузова при 150—160° 3 часа. Содержимое колбы представляло собой прозрачную темно-желтого цвета жидкость. При перегонке получены три фракции: фр. I, т. кип. 80—87° (15—13 *мм*); 2,5 *г*; $n_D^{20}$ 1,4292; фр. II, т. кип. 87—115° (14—13 *мм*); 23,1 *г*; $n_D^{20}$ 1,4390 и фр. III, т. кип. 115—135° (13 *мм*). Из фракции III было выделено ~3 *г* пирослизевой кислоты (т. пл. 125—129°); в остатке — небольшое количество смолы. Фракция II разгонялась на колонке в 8 теоретических тарелок. Получен ряд фракций: фр I, т. кип. 63—68° (4 *мм*); 5,5 *г*; $n_D^{20}$ 1,4095; $d_0^{20}$ 0,9999; найдено: Р 18,32; $C_6H_{15}O_3P$. Вычислено: Р 18,66%. Литературные данные для диизопропилфосфита: т. кип. 80,5° (12 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4090; $d_0^{20}$ 0,9962. фр. II, т. кип. 68—79° (4 *мм*); 3 *г*; $n_D^{20}$ 1,4100. Фр. III, т. кип. 79—83° (4 *мм*); 0,5 *г*; $n_D^{20}$ 1,4212. Фр. IV, т. кип. 83—88° (4 *мм*); 3,2 *г*; $n_D^{20}$ 1,4498. Фр. V, т. кип. 88—92° (4 *мм*); 7,7 *г*; $n_D^{20}$ 1,4645; $d_0^{20}$ 1,0602. Литературные данные для изопропилового эфира пирослизевой кислоты: т. кип. 198,6°, $n_D^{23}$ 1,4682; $d_4^{23}$ 1,0655. Остаток 1,5 *г*.

**Взаимодействие триэтилфосфита с фурилакриловой кислотой.** Смесь 21 *г* фурилакриловой кислоты (т. пл. 141° из бензола) и 25,3 *г* триэтилфосфита помещалась в колбу Арбузова с термометром, доходящим почти до дна, и нагревалась на масляной бане. При температуре бани ~130—135° содержимое колбы расплавилось (температура внутри смеси 110°). Температура смеси быстро поднялась до 149° и поддерживалась такой некоторое время. Дальше смесь нагревалась при 150—160° в течение 3 час. Получена красно-оранжевая жидкость. При перегонке ее из колбы Арбузова получен ряд фракций:

Фр. I, т. кип. 45—62° (16 *мм*); 0,5 *г*; $n_D^{20}$ 1,4115. Фр. II, т. кип. 69—92° (16 *мм*); 9,5; $n_D^{20}$ 1,4245 (гл. обр. т. кип. 79—92°) (6,5 *мм*); фр III, т. кип. 92—96° (6,5 *мм*); 2,5 *г*; $n_D^{20}$ 1,4860. Фр. IV, т. кип. 90—110° (3 *мм*); 6,8 *г*; $n_D^{20}$ 1,5280. Фр. V, т. кип. 110—130° (3 *мм*); 1,5 *г*; $n_D^{20}$ 1,5340.

При дальнейшем нагревании бани 200—210° разрежение упало до 6 *мм*, началось небольшое разложение и вскоре установилось снова 3 *мм*. Фракция VI имела т. кип. 173—175° (3 *мм*); 19,3 *г*; $n_D^{20}$ 1,4820. В остатке — густая темная жидкость ~5,5 *г*.

Фракция VI перегонялась вторично из колбы Арбузова с низким отводом; при этом выделено 14 *г* продукта, кипящего при 157—158° (3 *мм*); $n_D^{20}$1,4820; $d_0^{20}$1,1709; найдено *MR* 74,05; вычислено *MR* 73,26. Маслянистая густая жидкость при стоянии окрашивается в коричневый цвет. Найдено: С 52,5; Н 6,70; Р 9,1%. $C_{13}H_{21}O_6P$. Вычислено: С 51,28; Н 6,95; Р 10,19%.

При повторной разгонке фракций II—V было выделено еще два продукта: первый с т. кип. 54—56° (3,5 *мм*); 3,5 *г*; $n_D^{20}$1,4082; $d_0^{20}$1,0747 (литературные данные для диэтилфосфористой кислоты: $n_D^{20}$1,4080; $d_4^{20}$1,0756) и второй с т. кип. 100—101° (5 *мм*); 5,2 *г*; $n_D^{20}$1,5325; $d_0^{20}$1,0927 (литературные данные для этилового эфира фурилакриловой кислоты: т. кип. 117° (8 *мм*); $n_D^{20}$1,5286; $d_4^{25}$1,0891).

При омылении последнего 10%-ным раствором окиси бария была получена фурилакриловая кислота с т. пл. 138—140°. Литературные данные: т. пл. 140—141°.

**Взаимодействие триэтилфосфита с бензальдегидом.** 16,6 *г* триэтилфосфита и 10,6 *г* бензальдегида нагревались в колбе Арбузова при 160—170° в течение 7 час. При перегонке выделены исходные вещества и 1,3 *г* продукта с т. кип. 155—157° (6 *мм*). Реакция считалась незаконченной. Смесь снова запаивалась в трубку и нагревалась при 220° 8,5 час. В результате многократных перегонок продуктов реакции в вакууме был выделен продукт с т. кип. 127—132° (2 *мм*); 4 *г*; $n_D^{20}$1,5043; $d_0^{20}$1,1009; найдено *MR* 73,08; вычислено *MR* 71,14.. Найдено: С 59,45; Н 7,51; Р 11,45%. $C_{13}H_{21}O_4P$. Вычислено: С 57,32; Н 5,87; Р 11,38%.

Из фракции, близкой по температуре кипения к вышеописанному продукту [145—148° (6 *мм*)], при стоянии выпало 0,9 *г* кристаллов с т. пл. 124—125° (из спирта). Найдено: С 93,20; Н 6,80%. $C_{14}H_{12}$. Вычислено: С 93,28; Н 6,71%.

По данным анализа и температуре плавления вещество оказалось чистым дифенилэтиленом (стильбеном, т. пл. 124°). Повышенный процент углерода и водорода в первом продукте, вероятно, объясняется примесью стильбена.

**Взаимодействие три-н. пропилфосфита с бензальдегидом.** 21 *г* трипропилфосфита и 10,6 *г* бензальдегида нагревались с запаянной трубке при 200—210° 4,5 часа. Объем содержимого трубки несколько уменьшился. Нагревание было продолжено при 200° в течение 3 час. Изменения объема больше не наблюдалось. При разгонке продуктов реакции получено большое количество фракций, из которых при повторных перегонках удалось выделить несколько продуктов: фр. I, т. кип. 46—47° (7 *мм*); 5 *г*; $n_D^{20}$1,5410 (литературные данные для бензальдегида $n_D^{20}$1,5450. Фр. II. т. кип. 72—76° (6 *мм*); 5,5 *г*; $n_D^{20}$1,4315 (сильный запах фосфита, реагирует с CuJ). Фр. III, т. кип. 118—119° (7,5—8 *мм*); 6 *г*; $n_D^{20}$1,4205; $d_0^{20}$0,9870. Найдено: Р 13,54%. $C_9H_{21}O_4P$. Вычислено: Р 13,87%. Литературные данные для н.пропилового эфира фосфорной кислоты: т. кип. 120—121,5° (10 *мм*); $n_D^{20}$1,4167; $d_4^{20}$1,0118. Фр. IV, т. кип. 138—140° (2,5 *мм*); 3,6 *г*; $n_D^{20}$1,5030; $d_0^{20}$1,0602. Найдено: Р 10,00, 10,09%. $C_{16}H_{27}O_3P$. Вычислено: Р 9,86%. Фр. V, т. кип. 201—202° (3 *мм*); 2 *г*; $n_D^{20}$1,5110; $d_0^{20}$1,1083 (строение продукта не выяснено). Содержание фосфора 11,47%.

## ВЫВОДЫ

1. Триэтилфосфит и триизопропилфосфит при взаимодействии с фурфуролом и бензальдегидом частично окисляются до эфиров фосфорной кислоты с образованием соответственно дифурилэтилена и стильбена.

2. При взаимодействии триэтилфосфита с пирослизевой кислотой и фурилакриловой кислотой происходит образование их этиловых эфиров. В случае фурилакриловой кислоты, наряду с образованием сложного эфира фурилакриловой кислоты, происходит присоединение к ней триалкилфосфита.

Научно-исследовательский химический институт им. А. М. Бутлерова Казанского университета

Поступило 12.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Камай и В. А. Кухтин, Ж. общ. химии 27, 2376, 2372 (1957).
2. B. C. Абрамов, Докл. АН СССР 95, 991 (1954).
3. F. W. Hoffmann, R. J. Ess, Th. C. Simmons, R. S. Hanzel, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6414 (1956).
4. Ch. Walling, R. Rabinowitz, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5326 (1957).
5. F. W. Hoffmann, H. D. Weiss, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4759 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*М. А. ДМИТРИЕВ, Г. А. СОКОЛЬСКИЙ и И. Л. КНУНЯНЦ*

# ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ β-СУЛЬТОНЫ

## СООБЩЕНИЕ 2. ГИДРОЛИЗ ТЕТРАФТОРЭТАН-β-СУЛЬТОНА

Ранее сообщалось [1], что взаимодействие фторолефинов с серным ангидридом (α-модификацией), взятых в эквимолярных соотношениях, приводит к образованию четырехчленных циклических соединений — β-сультонов. Оказалось, что фторсодержащие β-сультоны являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями и энергично взаимодействуют с разнообразными минеральными и органическими веществами. В настоящем сообщении описываются продукты гидролиза тетрафторэтан-β-сультона и их превращения.

Как уже указывалось [1], при щелочном гидролизе тетрафторэтан-β-сультона расходуется точно четыре эквивалента щелочи

$$\underbrace{CF_2 - CF_2 - SO_2}_{O} + 4NaOH \rightarrow NaO - CO - CF_2 - SO_2 - ONa + 2NaF + 2H_2O$$

Упариванием нейтрализованного щелочью раствора гидролизата тетрафторэтан-β-сультона выделена средняя соль сульфодифторуксусной кислоты.

Образование дикислоты при гидролизе β-сультона позволяет объяснить факт выделения сульфохлоруксусной кислоты и сульфохлоруксусного альдегида при гидролизе смеси дымящей серной кислоты с трихлорэтиленом [2] и симметричным дихлорэтиленом [3] соответственно. Несомненно, что промежуточными продуктами в этих случаях являлись соединения типа сультонов, гидролизующиеся с раскрытием лактонного цикла. Именно, на основании того, что при гидролизе продуктов реакции диоксансульфотриоксида с аллилбензолом [4], стиролом [5], гексеном-1 [6] выделяются соответствующие β-оксиалкансульфокислоты, следует считать, что эти продукты реакции являются сультонами. Можно было предполагать, что и в случае тетрафторэтан-β-сультона на первой стадии реакции гидролиза (при действии одного моля воды) происходит раскрытие лактонного цикла. Однако для высказывания каких-либо суждений относительно строения этого продукта неполного гидролиза не было достаточных оснований.

При обработке тетрафторэтан-β-сультона эквимолярным количеством воды (1 : 1) наблюдается выделение одной молекулы фтористого водорода и при этом образуется устойчивое, легко перегоняющееся соединение, обладающее свойствами сильной кислоты. При обработке навески этого продукта водной щелочью расходуется точно три эквивалента щелочи, и в растворе обнаруживается один эквивалент фтор-иона Несомненно, что продуктом неполного гидролиза тетрафторэтан-β-сультона является один из двух монофторангидридов двухосновной сульфодифторуксусной кислоты

$$\underset{(I)}{F - CO - CF_2 - SO_2 - OH} \qquad \underset{(II)}{F - SO_2 - CF_2 - CO - OH}$$

Выделенное вещество хорошо растворяется в воде и спиртах, причем в обоих случаях не наблюдается обмена ангидридного атома фтора на гидроксильную или алкоксильную группы. Гидролиз этого соединения с выделением фтор-иона имеет место только при долговременном нагревании или в щелочных растворах. В то же время известно, что фторангидриды карбоновых кислот являются гидролитически неустойчивыми веществами; их гидролизуемость особенно возрастает при введении в $\alpha$-положение электроностягивающих атомов или групп атомов. С другой стороны, фторангидриды алкансульфокислот относительно устойчивы к гидролизу [7]; особенно высока гидролитическая устойчивость сполна фторированных алкансульфофторидов [8]. Следовательно, из двух рассматриваемых структур наиболее полно описывает свойства выделенного продукта вторая структура, а именно — содержащая сульфофторидную и карбоксильную группы.

Образование сульфофториддифторуксусной кислоты при гидролизе тетрафторэтан-$\beta$-сультона можно представить несколькими различными схемами. Согласно одной из схем, на первой стадии реакции происходит гидролитическое расщепление $\beta$-фторуглеродной связи, и выделяющийся фтористый водород расщепляет лактонный цикл

$$\underbrace{CF_2 - CF_2 - SO_2}_{O} + H_2O \rightarrow HO - \underbrace{CF - CF_2 - SO_2}_{O} + HF \rightarrow$$

$$\rightarrow HO - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CF}} - CF_2 - SO_2 - F \rightarrow HO - CO - CF_2 - SO_2 - F + HF$$

С другой стороны, можно полагать, что в условиях гидролиза имеет место изомеризация циклического $\beta$-сультона в линейный дифторангидрид сульфодифторуксусной кислоты, гидролизующийся в дальнейшем до сульфофториддифторуксусной кислоты

$$\underbrace{CF_2 - CF_2 - SO_2}_{O} \rightarrow F - CO - CF_2 - SO_2 - F \xrightarrow[-HF]{+H_2O} HO - CO - CF_2 - SO_2 - F$$

Сульфофториддифторуксусная кислота, как и обычная карбоновая кислота, образует ряд производных. Так, при обработке кислоты пятиокисью фосфора с количественным выходом был получен ангидрид кислоты; при обработке пятихлористым фосфором — хлорангидрид; последний при взаимодействии со спиртами превращается в эфиры кислоты. Физические свойства сульфофториддифторуксусной кислоты и некоторых ее производных приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Формула | Т. кип. в °С | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | найдено | вычислено |
| $F-SO_2-CF_2-CO-OH$ | 153* | 1,7234 | 1,3602 | 22,81 | 22,73 |
| $(F-SO_2-CF_2-CO)_2O$ | 135—136 | 1,7441 | 1,3530 | 42,02 | 41,86 |
| $F-SO_2-CF_2-CO-Cl$ | 67—68 | 1,6419 | 1,3570 | 26,15 | 26,14 |
| $F-SO_2-CF_2-CO-OCH_3$ | 115 | 1,5159 | 1,3510 | 27,38 | 27,47 |
| $F-SO_2-CF_2-CO-OC_2H_5$ | 129—130 | 1,3965 | 1,3565 | 31,60 | 32,08 |
| $F-SO_2-CF_2-CO-OC_3H_7$-*i* | 142—143 | 1,3478 | 1,3595 | 35,98 | 36,70 |

* Т. кип. 103° (95 *мм*).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Сульфодифторуксусная кислота.** К 25 *мл* воды, помещенных в тефлоновый реактор, прикапывались 4,5 *г* тетрафторэтан-β-сультона, причем наблюдалось энергичное разогревание. Нагреванием на паровой бане раствор упаривался до отсутствия в остатке фтор-иона. Остаток (сиропообразная жидкость) растворялся в 25 *мл* воды и нейтрализовался по фенолфталеину 1 *N* раствором едкого натра (~48,5 *мл*). Нейтрализованный водный раствор упаривался досуха. Кристаллический остаток в количестве 5,3 *г* перекристаллизовывался из спирта и промывался эфиром. Динатриевая соль сульфодифторуксусной кислоты представляет собой белые игольчатые кристаллы, плавящиеся выше 300°. Соль хорошо растворяется в воде, ограниченно — в спирте и не растворяется в эфире. Найдено: C 11,21; F 16, 56; S 14, 56%. $C_2O_5F_2SNa_2$. Вычислено: C 10,91; F 17,20; S 14,57%.

**Сульфофториддифторуксусная кислота.** К 18,0 *г* тетрафторэтан-β-сультона, помещенных в тефлоновый реактор, при перемешивании и охлаждении льдом прикапывались 1,8 *г* воды с такой скоростью, чтобы температура реакции не превышала 5°. По окончании прибавления воды реакционная масса нагревалась при 100° до полного удаления фтористого водорода. Остаток — бесцветная жидкость в количестве 17,7 *г* — является почти чистой сульфофториддифторуксусной кислотой. Для получения химически чистого препарата технический продукт перегоняется при уменьшенном или атмосферном давлении. Выход 17,1 *г*, 96%. Найдено: C 13,86; H 0,91; F 31,63; S 18,27%; мол. вес. 175,6. $C_2HO_4F_3S$. Вычислено: C 13,48; H 0,55; F 32,00; S 17,97%; мол. вес. 178,1.

Сульфофториддифторуксусная кислота представляет собой бесцветную подвижную жидкость, слегка дымящую на воздухе, хорошо растворимую в воде и органических растворителях.

**Ангидрид сульфофториддифторуксусной кислоты.** Смесь 17,8 *г* сульфофториддифторуксусной кислоты и 10,6 *г* пятиокиси фосфора (избыток 50%) нагревалась на водяной бане в течение получаса. Фракционированием полужидкой смеси выделялось 16,0 *г* ангидрида сульфофториддифторуксусной кислоты; выход 95%. Найдено: C 14,00; F 34,48; S 19,26%; мол. вес 331,5. $C_4O_7F_6S_2$. Вычислено: C 14,18; F 33,73; S 18,93%; мол. вес 338,2.

**Хлорангидрид сульфофториддифторуксусной кислоты.** Смесь 17,8 *г* сульфофториддифторуксусной кислоты и 23,0 *г* пятихлористого фосфора (избыток 10%) нагревалась на водяной бане до образования однородного раствора (около получаса). Фракционированием выделялось 19,3 *г* хлорангидрида сульфофториддифторуксусной кислоты; выход 98%. Найдено: C 12,34; F 28,30; Cl 18,30; S 16,71%; мол. вес 192,1. $C_2O_3F_3ClS$. Вычислено: C 12,27; F 28,79; Cl 18,05; S 16,53%; мол. вес 196,6.

Таблица 2

| Формула | NaOH | | F′ | | Cl | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислен |
| $F-SO_2-CF_2-CO-OH$ | 3,01 | 3,00 | 1,02 | 1,00 | — | — |
| $(F-SO_2-CF_2-CO-)_2O$ | 5,95 | 6,00 | 2,05 | 2,00 | — | — |
| $F-SO_2-CF_2-CO-Cl$ | 3,95 | 4,00 | 1,02 | 1,00 | 0,97 | 1,00 |
| $F-SO_2-CF_2-CO-OC_3H_7$-*i* | 3,05 | 3,00 | 0,98 | 1,00 | — | — |

**Метиловый эфир сульфофториддифторуксусной кислоты.** К 19,7 *г* хлорангидрида сульфофториддифторуксусной кислоты прикапывались

3,2 *г* метанола. Фракционированием выделялось 18,9 *г* метилового эфира сульфофториддифторуксусной кислоты; выход 99%. Найдено: C 18,74; H 1,45; F 29,97; S 16,80%; мол. вес 192,0. $C_3H_3O_4F_3S$. Вычислено: C 18,75; H 1,57; F 29,68; S 16,67%; мол. вес. 192,4.

**Этиловый эфир сульфофториддифторуксусной кислоты** получался аналогично с выходом 98%. Найдено: C 23,19; H 2,34; F 26,73; S 15,64%; мол. вес 204,5. $C_4H_5O_4F_3S$. Вычислено: C 23,60; H 2,43; F 27,61; S 15,53%; мол. вес. 206,4.

**Изопропиловый эфир сульфофториддифторуксусной кислоты.** Получался аналогично с выходом 95%. Найдено: F 25,41; S 14,41%; мол. вес 221,0. $C_5H_7O_4F_3S$. Вычислено: F 26,00; S 14,54%; мол. вес 220,0.

**Гидролиз сульфофториддифторуксусной кислоты и ее производных.** Навеска вещества обрабатывалась избытком 0,1 *N* водного раствора едкого натра. Избыток щелочи оттитровывался 0,1 *N* соляной кислотой (по фенолфталеину). В растворе определялось содержание иона галоида: фтора — ториометрией, хлора — аргентометрией. В табл. 2 приведены найденные и вычисленные эквиваленты кислотности и гидролизуемого галоида.

## ВЫВОДЫ

1. Изучен гидролиз тетрафторэтан-β-сультона.
2. Контролируемым гидролизом тетрафторэтан-β-сультона получена сульфофториддифторуксусная кислота.
3. Получен ряд производных сульфофториддифторуксусной кислоты.

Поступило
20.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Дмитриев, Г. А. Сокольский и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 847.
2. J. Böeseken, C. E. Klamer, J. G. de Voogt, Recueil trav. chim. **32**, 15 (1913).
3. K. Ott, Герм. пат. 362744 (31.10.1922); Zbl. **1923**, II, 1246; H. Lepose, Bull. Soc. chim. belges **34**, 133 (1925).
4. C. M. Suter, W. E. Truce, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1105 (1954).
5. F. G. Bordwell, H. L. Peterson, C. S. Rondestvedt, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3945 (1954).
6. F. G. Bordwell, M. L. Peterson, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3952 (1954).
7. Дж. Саймонс, Фтор и его соединения, ч. I, ИЛ, М., 1953, стр. 154.
8. T. Gramstad, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1956**, 173; T. J. Brice, P. W. Trott, пат. США 2732398 (24.I.1956); пат. США 448784.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Л. И. ЗАХАРКИН и Л. А. САВИНА*

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ранее нами было показано [1], что триэтилалюминий при действии на аллильные соединения типа $CH_2{=}CH{-}CH_2X$, где $X{=}OR$, $NR_2$ и $SR$, не присоединяется по двойной связи, как это происходит в случае $\alpha$-олефиновых углеводородов [2], а вызывает расщепление аллильной C—X связи с образованием $(C_2H_5)_2AlX$ и пентена-1. Напротив, диизобутилалюминийгидрид гладко присоединяется по двойной связи указанных аллильных производных, давая смешанные алюминийорганические соединения $(i\text{-}C_4H_9)_2AlCH_2CH_2CH_2X$.

В настоящей работе мы изучили действие триэтилалюминия и диизобутилалюминийгидрида на непредельные соединения $CH_2{=}CH{-}(CH_2)_nX$, где $X{=}OC_2H_5$, $N(C_2H_5)_2$ и $n{=}2$ и 3. В отличие от аллильных производных триэтилалюминий присоединяется по двойной связи диэтил-$\Delta^3$-бутенил- и диэтил-$\Delta^4$-пентениламинов по схеме

$$(C_2H_5)_3Al + CH_2 = CH - (CH_2)_n N(C_2H_5)_2 \rightarrow (C_2H_5)_2AlCH_2 - \underset{}{\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}H}}(CH_2)_n N(C_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} C_2H_6 + CH_3 - CH(C_2H_5)(CH_2)_n N(C_2H_5)_2, \quad n = 2{,}3.$$

При разложении продуктов реакции водой были выделены соответственно диэтилгексиламин и диэтилгептиламин. Диизобутилалюминийгидрид легко присоединяется к двойной связи изученных соединений по схеме

$$(i\text{-}C_4H_9)_2AlH + CH_2 = CH(CH_2)_nX \rightarrow (C_4H_9)_2AlCH_2CH_2(CH_2)_n X,$$

$$n = 2{,}3; \qquad X = OC_2H_5, \qquad N(C_2H_5)_2.$$

Соединения, полученные присоединением триэтилалюминия и диизобутилалюминийгидрида к бутенильным производным, так же как и ранее описанные соединения $(i\text{-}C_4H_9)_2AlCH_2CH_2CH_2X$, являются шести- и пятичленными циклическими внутрикомплексными соединениями строения

```
       CH2                    CH2 — CH2
      /   \                   |      |
   CH2     CH2                CH2    X
   |       |                   \    /
   CH2     X                     Al
    \     /                     /   \
      Al                  i-C4H9   i-C4H9
     /  \
i-C4H9  i-C4H9
```

$X = OC_2H_5,\ N(C_2H_5)_2$

Это подтверждается измерением молекулярных весов, которые для указанных веществ соответствуют молекулярным весам, вычисленным на

основе эмпирических формул. Соединения, полученные из пентенильных производных, $(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)_5X$, где $X{=}OC_2H_5$, $N(C_2H_5)_2$ и $(C_2H_5)N(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2Al(C_2H_5)_2$ в значительной степени ассоциированы за счет образования комплексных связей между молекулами, так как измеренные молекулярные веса у них выше, чем вычисленные по формулам. Эти соединения по консистенции сильно отличаются от полученных из аллильных и бутенильных производных; в то время как первые представляют собой достаточно подвижные жидкости, вторые являются чрезвычайно вязкими жидкостями. Такое различие связано, по-видимому, с тем, что у $(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)_5X$ в случае внутримолекулярной комплексной связи должно получиться семичленное циклическое соединение, образование которого менее выгодно, чем образование пяти- и шестичленных циклов, как это имеет место в случае пропильных и бутильных производных. Из величин молекулярных весов $(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)_5OC_2H_5$ и $(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)_5N(C_2H_5)_2$ следует, что наряду с ассоциированными молекулами присутствуют внутрикомплексные семичленные циклические молекулы

```
        CH2 — CH2
       /         \
    CH2           CH2
     |             |
    CH2            X
       \         /
        \      /
           Al
          /  \
   i-C4H9    i-C4H9
```

Полученные в настоящей работе алюминийорганические соединения, а также описанные ранее $(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)_3X$ отличаются значительной термической устойчивостью. Так, этоксибутилдиизобутилалюминий начинает заметно разлагаться с выделением газообразных продуктов только при 230—235°, этоксипропилдиизобутилалюминий — при 185—190°, этоксипентилдиизобутилалюминий — при 230°. Термическое разложение этих соединений не приводит к образованию соответствующих гидридов, как можно было бы ожидать по аналогии с термическим разложением триизобутилалюминия [3]. Так, этоксибутилдиизобутилалюминий при 230—235° разлагается с выделением циклобутана и образованием этоксидиизобутилалюминия

```
              CH2 — CH2
             /         \                                      CH2 — CH2
(i-C4H9)2Al              CH2 → (i-C4H9)2 AlOC2H5 +             |     |
            ·.          /                                     CH2 — CH2
              ·O — CH2
               |
              C2H5
```

В случае этоксипропилдиизобутилалюминия при 185—190° происходит элиминирование молекулы циклопропана и образование этоксидиизобутилалюминия

```
               CH2 — CH2                               CH2
              /        |                                |  \
(i-C4H9)2 Al.          |  → (i-C4H9)2 AlOC2H5 +         |   CH2
             ·. O — CH2                                 |  /
                |                                      CH2
               C2H5
```

При разложении наблюдается также отщепление изобутилена, однако соединения со связью Al—H обнаружены не были.

Циклобутан, циклопропан и изобутилен как продукты термического

разложения внутрикомплексных алюминийорганических соединений идентифицированы при помощи инфракрасных спектров.

При термическом разложении $(i\text{-}C_4H_9)_2Al\begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ \cdot\cdot N-CH_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$, которое начинается только при 250°, мы наблюдали глубокий распад молекулы с выделением металлического алюминия.

В настоящей работе было также изучено действие диизобутилалюминийгидрида на хлористый аллил и $\Delta^4$-пентенилхлорид с целью получения соединений $(C_4H_9)_2Al(CH_2)_3Cl$ и $(C_4H_9)Al(CH_2)_5Cl$. Однако и в том и в другом случаях не происходит присоединения гидрида по двойной связи, а идет восстановление хлорида соответственно до пропилена и пентена-1 по схеме:

$$(C_4H_9)_2AlH + CH_2=CH-(CH_2)_nCl \rightarrow (C_4H_9)_2AlCl + CH_2=CH(CH_2)_nH, \ n=1,3.$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\Delta^4$-Диэтилпентениламин был получен нами по методу Хараша [4] взаимодействием аллилмагнийхлорида с β-хлорэтилдиэтиламином. $\Delta^3$-Диэтилбутениламин получался аналогичным способом реакцией между $(C_2H_5)_2NCH_2OC_4H_9$ и $ClMgCH_2CH=CH_2$ [5]. $\Delta^3$-Бутенилэтиловый эфир получался взаимодействием аллилмагнийбромида с хлорметилэтиловым эфиром [6]. В описанной методике был изменен порядок прибавления реагентов, что привело к увеличению выхода. К 12 *г* магния прибавлялось 6 *г* бромистого аллила, и к полученному реактиву Гриньяра с избытком магния постепенно приливался раствор 54 *г* бромистого аллила и 40 *г* хлорметилэтилового эфира в диэтиловом эфире при охлаждении. Выход $\Delta^3$-бутенилэтилового эфира составляет 75—80% от теорет. $\Delta^4$-Пентенилэтиловый эфир получен действием спиртового раствора алкоголята на $\Delta^4$-пентенилбромид с выходом 50% от теорет. Константы пентенилэтилового эфира: т. кип. 117—118°; $d_4^{20}$0,7907; $n_D^{20}$ 1,4082; найдено *MR* 35,63; вычислено *MR* 35,70. Найдено С 73,57; 73,44; Н 12,58; 12,57%. $C_7H_{14}O$. Вычислено: С 73,63; Н 12,35%.

**Триэтилалюминий и $\Delta^4$-диэтилпентениламин.** 25,8 *г* диэтилпентениламина прибавлено к 42 *г* триэтилалюминия при перемешивании и охлаждении. Смесь нагрета в течение 8 час. при 135—145°. При перегонке в вакууме выделено 29 *г* диэтиламиногептилдиэтилалюминия с т. кип. 120—122° (1 *мм*) — очень вязкой прозрачной жидкости. Найдено: С 70,86; 70,73; Н 13,55; 13,41; Al 10,59; 10,85%. $C_{15}H_{34}NAl$. Вычислено: С 70,54; Н 13,42; Al 10,56%.

26,5 *г* вещества в эфирном растворе разложено водой при сильном охлаждении. Осадок растворен добавлением щелочи. Водный слой экстрагирован эфиром, эфирный раствор высушен $MgSO_4$. При перегонке в вакууме выделено 13,5 *г* диэтилгептиламина с т. кип. 95—96° (25 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4320; $d_4^{20}$0,7817; найдено *MR* 56,72; вычислено *MR* 56,94. Найдено: С 77,02; 77,12; Н 14,72; 14,50; N 8,30; 8,37%. $C_{11}H_{25}N$. Вычислено: С 77,11; Н 14,70; N 8,19%.

**Триэтилалюминий и $\Delta^3$-диэтилбутениламин.** 11 *г* диэтилбутениламина прибавлено по каплям к 24,5 *г* триэтилалюминия при охлаждении и перемешивании. Смесь нагрета в течение 9 час. при 140—145°. По окончании нагревания смесь разложена водой при сильном охлаждении. Выделено 4,7 *г* диэтилгексиламина с т. кип. 78° (25 *мм*); $n_D^{20}$1,4248; $d_4^{20}$0,7702; найдено *MR* 52,20; вычислено *MR* 52,32. Найдено: С 76,21; 76,22; Н 14,50; 14,53; N 9,05; 9,15%. $C_{10}H_{23}N$. Вычислено: С 76,35; Н 14,73; N 8,92%.

**$\Delta^4$-Диэтилпентениламин и диизобутилалюминийгидрид.** 14 *г* гидрида прибавлено при перемешивании к 28 *г* диэтилпентениламина. Реакционная смесь нагрета при 80—85° в течение 7 час. Избыток амина отогнан в небольшом вакууме. При перегонке в вакууме выделено 22,3 *г* диэтиламинопентилдиизобутилалюминия с т. кип. 170—172° (1 *мм*) — очень вязкой прозрачной жидкости. Найдено: C 72,10; 72,37; H 13,51; 13,35; Al 9,48; 9,66%. $C_{17}H_{38}AlN$. Вычислено: C 72,03; H 13,50; Al 9,51%. Найден мол. вес криоскопически в бензоле 439,0; вычислен 285,4.

**$\Delta^4$-Пентенилэтиловый эфир и диизобутилалюминийгидрид.** 14,5 *г* диизобутилалюминийгидрида прибавлено к 28 *г* пентенилэтилового эфира при перемешивании. Реакционная смесь нагрета в течение 7 час. при 75—80°. Избыточный эфир отогнан в небольшом вакууме. При перегонке в вакууме выделено 20,5 *г* этоксипентилдиизобутилалюминия с т. кип. 122—123° (1 *мм*). Найдено: C 69,92; 69,99; H 12,84; 12,83; Al 10,77; 10,96%. $C_{15}H_{33}AlO$. Вычислено: C 70,25; H 12,97; Al 10,51%. Найден мол. вес криоскопически в бензоле 418,7; 414,09; вычислен 256,3.

**$\Delta^3$-Диэтилбутениламин и диизобутилалюминийгидрид.** Смесь из 14 *г* диизобутилалюминийгидрида и 27 *г* диэтилбутениламина нагрета в течение 6 час. при 85—90°. При перегонке в вакууме выделено 23,2 *г* диэтиламинобутилдиизобутилалюминия с т. кип. 104—105° (1 *мм*). Найдено: C 71,27; 71,49; H 13,48; 13,53; Al 10,21; 10,32%. $C_{17}H_{36}AlN$. Вычислено: C 71,32; H 13,47; Al 10,02%. Найден мол. вес криоскопически в бензоле 267,9; вычислен 269,4.

**$\Delta^3$-Бутенилэтиловый эфир и диизобутилалюминийгидрид.** Смесь из 21 *г* диизобутилалюминийгидрида и 47 *г* бутенилэтилового эфира нагрета в течение 5 час. при 85—90°. Избыток эфира отогнан при обычном давлении. При перегонке в вакууме выделено 29,1 *г* этоксибутилдиизобутилалюминия с т. кип. 100—101° (1,5 *мм*). Найдено: C 68,99; 69,19; H 12,89; 13,07; Al 11,34; 11,42%. $C_{14}H_{31}AlO$. Вычислено: C 69,29; H 12,89; Al 11,13%. Найден мол. вес криоскопически в бензоле 251,1; вычислен 242,3.

**Диизобутилалюминийгидрад и хлористый алил.** К 20 *г* гидрида, растворенного в н.гексане, по каплям прибавлено 11 *г* хлористого аллила при комнатной температуре. По окончании прибавления стало заметным выделение газа, разогревание и появление красно-коричневого налета на стенках колбы. Реакционная смесь охлаждалась, поддерживалась температура 35—40°. На следующий день реакционная смесь нагревалась до 60—70° в течение 5 час. В ловушке, соединенной с холодильником, собралось 2,5 *мл* пропилена, из которого получен дибромид с т. кип. 141°; $n_D^{20}$ 1,5200. Литературные данные для 1,2-дибромпропана [7]: т. кип. 140,7—140,8° (740 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5200.

При разгонке реакционной смеси выделен диизобутилалюминийхлорид с т. кип. 108° (1 *мм*). Найдено: C 54,09; 54,43; H 10,45; 10,45; Al 15,96; 15,57; Cl 19,83; 19,78%. $C_8H_{18}AlCl$. Вычислено: C 54,33; H 10,19; Al 15,27; Cl 20,11%.

**$\Delta^4$-Пентенилхлорид и диизобутилалюминийгидрид.** К 10,5 *г* пентенилхлорида прибавлено 11 *г* диизобутилалюминийгидрида сначала при комнатной температуре, потом при 60—70°. Временами для поддержания температуры колба охлаждалась. Смесь нагрета 8 час. при 60—70°. При перегонке в вакууме выделено 11 *г* вещества с т. кип. 105° (1 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4510, которое представляет собой диизобутилалюминийхлорид. Литературные данные для диизобутилалюминийхлорида [8]: т. кип. 108° (1 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4510. В ловушке, соединенной с реакционной колбой и охлаждаемой сухим льдом, собралось 2—2,5 *мл* жидкости, из которой выделен пентен-1 с т. кип. 30—32°; $n_D^{20}$ 1,3729. Литературные данные для пентена-1 [9]: т. кип. 30,1°; $n_D^{20}$ 1,3716.

**Термическое разложение этоксипропилдиизобутилалюминия.** При нагревании 19 *г* этоксипропилдиизобутилалюминия выделение газообразных продуктов стало заметным при 185°. Разложение проводилось при 185—190° и закончилось через 2 часа. Дальнейшее нагревание при 190—195° в течение 10 час. не привело к выделению каких-либо газообразных продуктов. Выделения металлического алюминия не наблюдалось. Газ, полученный после разложения водой пробы, взятой из реакционной смеси, не содержит водорода. При фракционировании реакционной смеси (13,5 *г*) выделено 7,1 *г* этоксидиизобутилалюминия с т. кип. 122—123° (2 *мм*); $n_D^{19}$ 1,4399. Найдено: C 64,03; 64,22; H 12,37; 12,30; Al 14,84; 14,58%. $C_{10}H_{23}AlO$. Вычислено: C 64,48; H 12,45; Al 14,50%. Инфракрасный спектр вещества, собранного в ловушке, соединенной с реакционной колбой, показал, что оно представляет собой циклопропан.

**Термическое разложение этоксибутилдиизобутилалюминия.** 31 *г* этоксибутилдиизобутилалюминия нагрет при 230—235° в течение 6 час. Выделение металлического алюминия не наблюдалось. В ловушке, соединенной с реакционной колбой, собралось 10 *мл* жидкости. Газ, полученный после разложения водой пробы, взятой из реакционной смеси, не содержит водорода. При фракционировании реакционной смеси выделено 8,3 *г* этоксидиизобутилалюминия с т. кип. 122—123° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4405. Найдено: C 64,79; 64,57; H 12,17; 12,27; Al 14,60; 14,38%. $C_{10}H_{23}AlO$. Вычислено: C 64,48; H 12,45; Al 14,50%. Собранная в ловушке жидкость при комнатной температуре представляет собой газовую смесь, состоящую на 82% из предельных и на 17% из непредельных углеводородов. Инфракрасный спектр показал, что смесь состоит из циклобутана и изобутилена.

Спектры были сняты на двухлучевом инфракрасном спектрометре, построенном на основе монохроматора ИКС-11, Т. А. Сидоровым, за что авторы выражают ему благодарность.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено присоединение триэтилалюминия и диизобутилалюминийгидрида к соединениям $CH_2=CH-(CH_2)\,n\,X$, где $n=2,3$; $X=OC_2H_5$, $N(C_2H_5)_2$.

2. Соединения типа $R_2Al(CH_2)_nX$, где $n = 3,4$, $X = OC_2H_5$, $N(C_2H_5)_2$, являются внутрикомплексными циклическими соединениями и мономерны. В отличие от них $R_2Al(CH_2)_5X$ не являются мономерными, а ассоциированы, и наряду с внутрикомплексными семичленными структурами содержат структуры с межмолекулярными комплексными связями.

3. При термическом разложении $(i\text{-}C_4H_9)_2Al(CH_2)OC_2H_5$, где $n = 3,4$, образуются соответственно циклопропан и циклобутан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. **Л. И. Захаркин и Л. А. Савина**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 444.
2. K. Ziegler, H. G. Cellert и др., Liebigs Ann. Chem. **589**, 91 (1954).
3. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко и О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 100.
4. M. S. Kharasch, C. F. Fuchs, J. Organ. Chem. **9**, 359 (1944).
5. G. Robinson, R. Robinson, J. Chem. Soc. **123**, 532 (1923).
6. R. Lespieau, Compt. rend. **114**, 1161 (1892).
7. M. S. Kharasch, H. Engelman, F. R. Mayo, J. Organ. Chem. **2**, 301 (1937); M. S. Kharasch, W. R. Haefele, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2050 (1940).
8. J. Knap, R. Leech, A. Reid, W. Tamplin, Industr. and Engng Chem. **49**, 874 (1957).
9. M. L. Sherill, G. F. Walter, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 744 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*В. А. КРОПАЧЕВ, Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Н. М. ГЕЛЛЕР и М. Н. ЗЕЛЕНИНА*

# РЕАКЦИИ МЕТАЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

## СООБЩЕНИЕ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИТИЙЭТИЛА С ГАЛОГЕНИДАМИ КОБАЛЬТА И ТИТАНА

Взаимодействие литийорганических соединений с галогенидами металлов описывалось, главным образом при попытках получения соответствующих металлоорганических соединений [1—3]. Серия работ была проведена Джильманом с сотрудниками [4]. По характеру продуктов реакций галогенидов металлов с метиллитием они разделены Джильманом на три группы: первая группа ($TiCl_4$, $ZrCl_4$, $TaCl_5$, $MnBr_2$, $CrCl_3$, $LaCl_3$) дает только метан, вторая — ($AgBr$, $CuCl$, $CuJ$, $CuCl_2$) дает только этан, третья — ($AuCl_3$, $FeCl_2$, $NiCl_2$) дает смесь метана и этана в различных соотношениях. Авторы считают, что процесс идет через промежуточные металлоорганические соединения, распад которых приводит к образованию свободных радикалов, а затем продуктов их рекомбинации, диспропорционирования или отрыва водорода в зависимости от природы радикала. В общем виде эти реакции выражены Джильманом [5] в схеме, данной им на примере циркониевой соли, которую принимают почти все последующие исследователи [6, 7]

$$ZrCl_4 + x\,RM \rightarrow ZrCl_4 \cdot x\,RM$$

$$ZrCl_4 \cdot x\,RM \rightarrow [RZrCl_3 \cdot (x-1)\,RM] + MCl$$

$$[RZrCl_3 \cdot (x-1)\,RM] \rightarrow ZrCl_3 \cdot (x-1)\,RM + R\cdot$$

$$ZrCl_3 \cdot (x-1)\,RM \rightarrow [RZrCl_2 \cdot (x-2)\,RM] + MCl$$

$$[RZrCl_2 \cdot (x-2)\,RM] \rightarrow ZrCl_2 \cdot (x-2)\,RM + R\cdot$$

(и далее предполагается аналогичным образом восстановление до металла)

$$2R\cdot \rightarrow R-R \quad (\text{если } R - \text{арил})$$

$$R\cdot + (H) \rightarrow RH \quad (\text{если } R - \text{алкил})$$

Эта схема очень близка к схеме Караша, предложенной им для взаимодействия магнийорганических соединений с хлористым кобальтом [8], где также предполагается распад промежуточных кобальторганических соединений с образованием свободных радикалов:

$$RCoX \rightarrow R\cdot + \cdot CoX$$

Наблюдавшееся при этих реакциях выделение газообразных углеводородных продуктов, а также факт полимеризации некоторых винильных соединений, даже таких, как этилен, пропилен и т. п., приписывается рядом авторов действию свободных радикалов [3, 5, 6].

В некоторых работах предполагается, что реакция может протекать без радикальных стадий, например в результате бимолекулярной реакции разложения

$$2\,[CH_3Cu] \rightarrow CH_3 - CH_3 + 2Cu \qquad [4]$$

или

$$[Co\,(C_2H_5)_2] \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + Co \qquad [9]$$

Однако авторы не приводят прямых экспериментальных доказательств в пользу этих представлений.

Как известно, весьма реакционноспособные радикалы метил и этил в углеводородных средах преимущественно реагируют с отрывом водорода, давая метан и этан. Роль реакций диспропорционирования и рекомбинации (для этила) невелика. Таким образом, во всех случаях, при наличии свободно-радикальной стадии, следовало ожидать в продуктах реакции преобладающего количества предельных углеводородов.

Известно также, что указанные свободные радикалы почти количественно присоединяются к двойным связям винильного типа. Так, при термическом распаде метилфенилтриазена в изопропилбензоле реакция гладко идет в сторону образования метана. При распаде того же триазена в α-метилстироле образующиеся свободные радикалы количественно улавливаются, и реакция образования метана полностью подавляется [10]. В случае α-гептена выход метана резко снижается. Реакционноспособность этильных свободных радикалов в реакции присоединения к двойной связи идентична [11].

Имея в виду эти соображения, представлялось целесообразным изучить реакцию взаимодействия литийэтила с хлоридами кобальта и титана в присутствии акцепторов свободных радикалов. В этом случае, при наличии радикальных стадий, реакция не может вести к образованию этана и этилена. Аналогичное исследование было проведено для изучения реакции магнийорганических соединений с галогенидами металлов [12].

Все реакции проводились нами в растворителях (бензол, метаксилол) при 20°. В связи с тем, что α-метилстирол полимеризуется в условиях реакции под влиянием литийэтила и четыреххлористого титана, добавление его в реакционную смесь проводилось частями по ходу опыта с тем, чтобы все время поддерживалось достаточное количество свободного олефина в смеси. Как показывают экспериментальные данные (табл. 1), наличие акцепторов свободных радикалов не приводит к исчезновению этана и этилена из продуктов реакции литийэтила с хлористым кобальтом. При этом не изменяется даже соотношение этана и этилена, выделяющихся независимо от характера растворителя в эквимолекулярных количествах.

При взаимодействии литийэтила с суспензией хлористого кобальта или раствором четыреххлористого титана наблюдается энергичная реакция; выделение газообразных продуктов заканчивается, в основном, в течение 10—15 мин., и образуются осадки буро-черного цвета. В случае реакции литийэтила с хлористым кобальтом происходит восстановление последнего до металла, что подтверждается количественным образованием водорода при разложении осадка соляной кислотой. Следует отметить, что в присутствии α-метилстирола наблюдается снижение общего выхода газообразных углеводородов, что связано с израсходованием литийалкила на реакцию присоединения по двойной связи.

При взаимодействии литийэтила с четыреххлористым титаном (табл. 2) в продуктах реакции практически отсутствует этилен. Факт выделения полимера прямо указывает на его образование во время

Таблица 1

**Продукты взаимодействия литийэтила с хлористым кобальтом при 20°**

| Номер по пор. | $\frac{LiC_2H_5}{CoCl_2}$ в молях | Реакционная среда | Выход в % от теорет. | | | Выделилось этана при разложении оставшегося металлоорганического соединения спиртом в *мл* | Общий выход в % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | этилен | этан | бутан* | | |
| 1 | 1:2 | Бензол | 36 | 37 | 2 | 9 | 84 |
| 2 | 1:2 | Кумол | 38 | 39 | 5 | 13 | 95 |
| 3 | 1:2 | Бензол | 44 | 42 | 7 | 3 | 96 |
| 4 | 1:2 | Кумол | 34 | 34 | 5 | 12 | 86 |
| 5 | 2:1 | Бензол | 35 | 34 | 7 | 15 | 91 |
| 6 | 1;1 | Метаксилол | 46 | 54 | — | 3 | 103 |
| 7 | 1:2 | α-Метилстирол | 28 | 28 | 6 | 2 | 64 |
| 8 | 1:2 | α-Метилстирол | 26 | 25 | 13 | Нет | 64 |
| 9 | 4:I | Диаллил | 24 | 22 | 5 | 47 | 98 |
| 10 | 4:I | Диаллил | 26 | 23 | 4 | 46 | 99 |

* В таблице показано количество этильных радикалов в процентах, пошедшее на образование бутана, фактическое количество газообразного бутана вдвое меньше.

реакции. Полимеризующая способность комплексных катализаторов, получающихся из алкилов щелочных металлов и солей титана, хорошо известна. Если проводить реакцию без энергичного перемешивания то наблюдается выделение бóльших количеств этилена (20—40% этилена от взятого в реакцию литийэтила) *. Выход этана практически не зависит от природы растворителя. Не оказывает влияния на выход этана также α-метилстирол, который является эффективным акцептором свободных радикалов.

Таблица 2

**Продукты взаимодействия литийэтила с четыреххлористым титаном при 20°**
(молярное соотношение $LiC_2H_5:TiCl_4=4:1$)

| Номер по пор. | Реакционная среда | Выход в % от теорет. (считая на литийэтил) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | этан | этилен | выделено полиэтилена |
| 1 | Метаксилол | 45 | 0 | 2,5 |
| 2 | Метаксилол | 50 | 0 | 5,0 |
| 3 | α-Метилстирол | 42 | 0 | Не определялся |
| 4 | α-Метилстирол | 51 | 0 | « » |
| 5 | α-Гептен | 53 | 0 | « » |
| 6 | Толуол | 52 | 3 | « » |
| 7 | Толуол | 50 | 3 | « » |

Из всего сказанного следует, что окислительно-восстановительные реакции между литийэтилом и галогенидами кобальта или титана не имеют стадий, в которых промежуточные продукты вели бы себя подобно свободным радикалам.

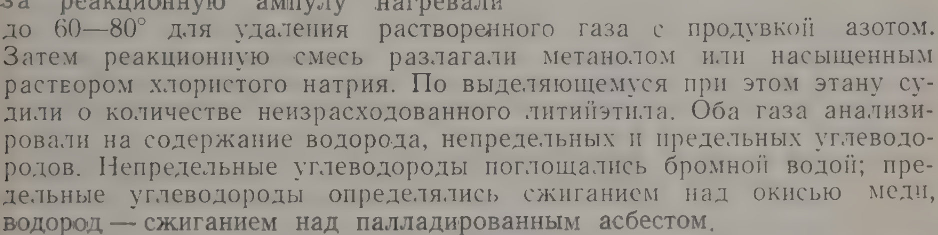
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Литийэтил получали по обычной методике в сухом бензоле из металлического лития и хлористого этила. Концентрацию литийэтила определяли методом двойного титрования или по количеству этана, выделив-

* Вероятно, это происходит вследствие ухудшения полимеризационных условий.

шегося при разложении водой. При замене растворителя бензол удаляли в вакууме и добавляли требуемый растворитель. Безводный хлористый кобальт получали из шестиводного гидрата, который вначале высушивали при 100° в вакууме до двухводного. Затем двухводный хлористый кобальт сушили при температуре 235—245° [13] в токе сухого хлористого водорода, продували при этой же температуре сухим азотом и для окончательного удаления следов хлористого водорода откачивали в вакууме при температуре 235—245°. Четыреххлористый титан получали перегонкой товарного продукта на колонке с медной стружкой.

Опыты проводились при температуре 20° до полного прекращения выделения газов. Для того чтобы предотвратить попадание паров растворителя в газовую бюретку, на пути к газометру был присоединен змеевиковый холодильник и ловушка, помещенная в охлажденный сосуд Дьюара (—10 —15°). Опыты проводились в приборе с мешалкой (фиг. 1). Чтобы трубка, подводящая азот, не забивалась хлористым кобальтом, в нее помещалась стеклянная вата. Попеременным откачиванием и впусканием чистого сухого азота прибор заполняли азотом, и затем в противотоке азота в него помещали навеску хлористого кобальта, приливали небольшое количество растворителя и через воронку по каплям добавляли раствср этиллития в бензоле. В случае четыреххлористого тигана навеску вводили в тонкостенной ампуле или в виде раствора. При смешении компонентов выделялся газ, который собирали в газометр над насыщенным раствором хлористого натрия.



Фиг. 1

После прекращения выделения газа реакционную ампулу нагревали до 60—80° для удаления растворенного газа с продувкой азотом. Затем реакционную смесь разлагали метанолом или насыщенным раствором хлористого натрия. По выделяющемуся при этом этану судили о количестве неизрасходованного литийэтила. Оба газа анализировали на содержание водорода, непредельных и предельных углеводородов. Непредельные углеводороды поглощались бромной водой; предельные углеводороды определялись сжиганием над окисью меди, водород — сжиганием над палладированным асбестом.

**Взаимодействие литийэтила с четыреххлористым титаном.** В реакционный сосуд (фиг. 1) емкостью 100 *мл*, заполненный азотом, введена тонкостенная ампула с навеской четыреххлористого титана (2,34 *г*, 0,012 *М*). Сосуд термостатирован и в него введено 32 *мл* раствора литийэтила (1,77 *г*, 0,049 *М*). Встряхиванием ампулу разбивали. Образовывался буро-черный хлопьевидный осадок, и начиналось выделение газа, который собирали в газометр в течение 4—5 час. По прекращении выделения газа через систему барботировали сухой азот. Всего собрано 1855 *мл* (НТД) газа, в котором найдено 30,6% (559 *мл*) этана, т. е. 50% от теорет., считая на взятый в реакцию литийэтил. Непредельных углеводородов в газе не обнаружено. В других опытах найдены небольшие количества этилена.

Реакционную ампулу соединяли с другим газометром, смесь разлагали метиловым спиртом, собирали выделяющийся газ, продували азотом. Собрано 2012 *мл* (НТД) газа, в котором найдено 10,4% (216 *мл*)

водорода и 9,6% (200 *мл*) этана, что составляет 18% от теорет. Затем всю реакционную смесь выливали в стакан с метиловым спиртом; наблюдалось выпадение белых хлопьев полимера. После отмывки последних выделено 0,053 *г* полиэтилена.

Опыт в присутствии α-метилстирола начинали аналогично описанному выше, предварительно добавив в смесь 15 *мл* α-метилстирола. Затем в течение опыта при перемешивании постепенно добавляли еще 20 *мл* α-метилстирола. В остальном ход эксперимента не изменялся.

**Взаимодействие литийэтила с хлористым кобальтом.** В реакционный сосуд, наполненный азотом, введено 5,0179 *г* (0,0386 *М*) хлористого кобальта. Сосуд термостатирован, прилито из сосуда Шленка 10 *мл* сухого бензола и 14,7 *мл* 0,81 *N* бензольного раствора литийэтила (0,695 *г*, 0,0193 *М*). Сразу же начиналось энергичное выделение газа, который собирался в газометр в течение 1,5—2 час. По окончании реакции сосуд нагревали до 60° и продували сухим азотом. Собрано 1890 *мл* (НТД) газа. Найдено 42% (178 *мл*) этана, 44% (182 *мл*) этилена и 7% (14 *мл*) бутана, т. е. 92%, считая на исходный литийэтил.

Реакционный сосуд соединяли с другим газометром, и смесь разлагали метиловым спиртом, собирали выделившийся газ, нагревали до 60° и продували азотом. Собрано 470 *мл* (НТД) газа. Найдено 3% (14 *мл*) этана.

При проведении опытов с акцепторами после выделения навески хлористого кобальта вводился α-метилстирол или диаллил, а затем приливался раствор литийэтила. В остальном методика опытов была такой же, как и в случае с четыреххлористым титаном.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция взаимодействия литийэтила с четыреххлористым титаном и хлористым кобальтом при температуре 20° в углеводородных растворителях, а также в присутствии ненасыщенных углеводородов в качестве акцепторов свободных радикалов.

2. При реакции литийэтила с хлористым кобальтом выделяются эквимолекулярные количества этана и этилена; при реакции с четыреххлористым титаном выделяется только этан, а этилен полимеризуется. В каждом из этих случаев введение акцепторов не влияет на состав продуктов реакции.

3. Полученные данные свидетельствуют о том, что образование этана и этилена не связано с наличием промежуточных радикальных стадий.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
1.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Ж. общ. химии **7**, 2649 (1937).
2. Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков, Ж. общ. химии **12**, 403 (1942).
3. D. F. Herman, W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3885 (1953).
4. H. Gilman, R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3615 (1954); J. Organ. Chem. **17**, 1630 (1952).
5. H. Gilman, R. G. Jones, J. Organ. Chem. **10**, 505 (1945).
6. K. Nenitzescu, Angew. Chem. **68**, 438 (1956).
7. H. Friedlander, K. Oita, Industr. and Engng Chem. **49**, 1885 (1957).
8. M. Kharash, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2919 (1930); M. Kharash, Fields, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2316 (1941).
9. A. Wilds, W. McCormak, J. Organ. Chem. **14**, 45 (1949).
10. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 494.
11. J. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3322 (1956).
12. Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 469.
13. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, изд. 8, 58 [A], 272.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Б. М. МИХАЙЛОВ и И. С. САВЕЛЬЕВА*

# О СТРОЕНИИ БРОМИДА $C_{10}H_{11}Br$, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ БРОМА НА 2-ФЕНИЛБУТАНОЛ-2 ИЛИ 2-ФЕНИЛБУТЕН-2

Пансевич-Коляда и Прилежаев [1] при действии брома на 2-фенилбутанол-2 получили бромид состава $C_{10}H_{11}Br$, которому они приписали строение 3-фенил-3-бромбутена-2 (1).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{Br_2} \left[ \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C(Br)-CH(Br)-CH_3 \right] \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CBrCH_3 \quad (I)$$

Такое же строение Хелл и Бауэр [2] придали бромиду $C_{10}H_{11}Br$, получающемуся при действии брома на 2-фенилбутен-2

$$CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=CH-CH_3 \xrightarrow{Br_2} \quad (I)$$

Исходя из литературных указаний о существовании бромида (1), мы предприняли его получение с целью использования для дальнейших синтезов. Получив бромид $C_{10}H_{11}Br$, как действием брома на 2-фенилбутанол-2, так и на 2-фенилбутен-2, мы обратили внимание на его слезоточивые свойства, отмеченные так же, как Хеллом и Бауэром, так и Пансевич-Коляда и Прилежаевым, которые не свойственны бромидам винильного типа, каким является бромид строения (1).

Усомнившись в правильности строения, которое было придано бромиду $C_{10}H_{11}Br$ указанными авторами, мы подвергли его химическому исследованию и пришли к выводу, что он имеет строение не 3-фенил-2-бромбутена-2 (1), а представляет собой 3-фенил-1-бромбутен-2 (II).

$$CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=CH-CH_2Br \quad [II]$$

Исследуемый бромид энергично реагирует с магнием, причем расходуется только около половины теоретического количества магния. В результате реакции получается не магнийорганическое соединение, а смесь изомерных углеводородов состава $C_{20}H_{22}$, являющихся продуктами конденсации магнийорганического соединения с исходным бромидом. Подобное превращение претерпевает циннамилхлорид при действии магния, образуя смесь трех возможных углеводородов состава $C_{18}H_{18}$ [3]. Из полученной нами смеси был выделен углеводород с т. пл. 72—73°, который имеет строение 2,5-дифенил-5-метилгептадиена-2,6 (III) или 3,4-дифенил-3,4-диметилгексадиена-1,5 (IV)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}}-CH=CH_2 \quad (III)$$

$$CH_2 = CH - \underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{C}} - \underset{CH_3}{\overset{C_6H_5}{C}} - CH = CH_2 \quad (IV)$$

Третье возможное строение выделенного углеводорода как нормального продукта реакции Вюрца — 2,7-дифенилоктадиена-2,6 — исключается, так как последний углеводород является жидким [4].

Своеобразно протекает реакция между исследуемым бромидом и водным раствором поташа или влажной окисью серебра. При этом получается не 3-фенилбутен-2-ол-1

$$CH_3 - \underset{C_6H_5}{C} = CH - CH_2OH \quad (V)$$

а простой эфир состава $C_{20}H_{20}O$, представляющий собой ди-(3-фенилбутен-2-ил)овый эфир (VI).

$$CH_3\underset{C_6H_5}{C} = CH - CH_2Br \rightarrow CH_3\underset{C_6H_5}{C} = CH - CH_2OH \xrightarrow{C_{10}H_{11}Br} \left(CH_3 - \underset{C_6H_5}{C} = CH - CH_2\right)_2 O \quad (VI)$$

При действии уксуснокислого калия бромид превращается в ацетат (VII), при омылении которого 1%-ным раствором хлористого водорода в метаноле получается 3-фенилбутен-2-ол-1 (V)

$$CH_3 - \underset{C_6H_5}{C} = CH - CH_2Br \xrightarrow{CH_3COOK} CH_3 - \underset{C_6H_5}{C} = CH - CH_2OCOCH_3 \rightarrow (V) \quad (VII)$$

Высокая подвижность брома в исследованном бромиде с несомненностью говорит о том, что он является бромидом аллильного типа и имеет строение (II). Таким образом, при отщеплении бромистого водорода от дибромида (VIII)

$$CH_3 - \underset{C_6H_5}{CBr} - CHBr - CH_3, \quad (VIII)$$

который получается в качестве промежуточного продукта при действии брома на 2-фенилбутанол-2 и 2-фенилбутен-2, происходит одновременно перегруппировка.

Очевидно, литературные данные о строении других монобромидов, образующихся при действии брома на третичные спирты [1] и олефиновые углеводороды [2] с ароматическими радикалами, должны быть пересмотрены. В бромиды аллильного типа превращаются при действии брома не только третичные жирно-ароматические спирты, но и жирно-ароматические вторичные спирты. Так, при действии брома на 1-фенилпропанол-1 нами был получен с выходом 48% циннамилбромид (IX)

$$C_6H_5CH(OH) - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5CH = CH - CH_2Br \quad (IX)$$

Данный способ получения циннамилбромида имеет препаративное значение.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3-Фенил-1-бромбутен-2 (III)

а) Получение из 2-фенилбутанола-2 [1]. Из 30 *г* (0,2 *М*) 2-фенилбутанола-2 [5] в 5 *мл* четыреххлористого углерода и 30,3 *г* (0,19 *М*) брома получен 3-фенил-1-бромбутен-2 с т. кип. 122—125° (19,5 *мм*);

$n_D^{20}$1,5812 в количестве 18,6 *г* (44% от теорет.). При повторной перегонке бромид имел т. кип. 83—85,5° (1,5 *мм*).

б) Получение из 2-фенилбутена-2 [2]. Из раствора 72,4 *г* (0,548 *М*) 2-фенилбутена-2 [5] в 50 *мл* хлороформа и 87,9 *г* (0,55 *М*) брома получено 56,6 *г* бромида с т. кип. 83—85,5° (1,5 *мм*) $n_D^{20}$1,5810; выход 48,2%. Литературные данные [2]: т. кип. 114—116° (13 *мм*); [1]: т. кип. 118—120° (11 *мм*); $n_D^{20}$1,5811.

Реакция 3-фенил-1-бромбутена-2 с магнием. К смеси 7 *г* (0,287 *М*) магния и 25 *мл* абсолютного эфира прибавлялся по каплям раствор 61 *г* (0,287 *М*) 3-фенил-1-бромбутена-2, растворенного в 20 *мл* абсолютного эфира. По окончании самопроизвольного разогревания реакционная смесь кипятилась в течение 2 час., а затем разлагалась разбавленной соляной кислотой. В реакцию не вступило 3,2 *г* магния (45,4%). Органический слой промывался водой, высушивался над сульфатом натрия и растворитель отгонялся. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Фракция с т. кип. 140—150° (0,5 *мм*) в количестве 18,7 *г* представляет собой смесь изомерных углеводородов состава $C_{20}H_{22}$. Найдено: С 91,22; 91,51; Н 8,45; 8,55%; мол. вес 253. $C_{20}H_{22}$. Вычислено: С 91,55; Н 8,45% мол. вес 263,4.

После повторной фракционированной перегонки была получена фракция с т. кип. 144—150° (0,5 *мм*), из которой при стоянии выкристаллизовался твердый углеводород $C_{20}H_{22}$ с т. пл. 72—73°. Найдено: С 91,93; 91,83; Н 8,54; 8,51%. $C_{20}H_{22}$. Вычислено: С 91,55; Н 8,45%.

### Ди-(3-фенилбутен-2-иловый) эфир (VI)

а) Смесь 19,3 *г* (0,091 *М*) 3-фенил-1-бромбутена-2 и 90 *мл* 10%-ного водного раствора поташа кипятилась 15 час. Верхний слой отделялся, высушивался поташом и перегонялся. Получено 3,33 *г* ди-(3-фенилбутен-2-ил)ового эфира с т. кип. 174—176° (3 *мм*). Найдено: С 86,32; 86,18; Н 8,02; 8,10%. $C_{20}H_{22}O$. Вычислено: С 86,29; Н 7,97%.

б) К суспензии окиси серебра (приготовленной из 17 *г* азотнокислого серебра) в 200 *мл* воды прибавлялось по каплям при размешивании 21 *г* (0,099 *М*) 3-фенил-1-бромбутена-2, после чего реакционная смесь размешивалась 4 часа. На следующий день водный слой сливался, а осадок экстрагировался 150 *мл* эфира. От эфирного слоя отгонялся растворитель, и остаток перегонялся. Получен эфир (VI) с т. кип. 167—169° (2,5 *мм*); выход 30%.

### 3-Фенил-1-ацетоксибутен-2 (VII)

Смесь 50 *г* (0,235 *М*) 3-фенил-1-бромбутена-2, 42 *г* плавленого ацетата калия и 25 *мл* ледяной уксусной кислоты нагревалась при периодическом встряхивании до слабого кипения в течение 3 час. Затем к реакционной смеси прибавлялось 100 *мл* воды, выделившееся масло отделялось, промывалось водой, высушивалось сульфатом натрия и перегонялось. Получено 21 *г* 3-фенил-1-ацетоксибутена-2 с т. кип. 87,5—90,5° (2 *мм*). После повторной перегонки ацетат имел т. кип. 87,5—88° (1 *мм*); $n_D^{20}$1,5265; $d_4^{20}$1,0369. Найдено: С 75,89; 75,73; Н 7,55; 7,49%; *MR* 56,35. $C_{12}H_{14}O_2$. Вычислено: С 75,76; Н 7,42%; *MR* 56,82.

### 3-Фенилбутен-2-ол-1 (V)

Смесь 15,8 *г* (0,03 *М*) 3-фенил-1-ацетоксибутена-2 и 15 *мл* метилового спирта, содержащего 1% хлористого водорода, кипятилась в течение 1,5 час. Затем спирт отгонялся и продукты реакции фракционировались. Фракция

с т. кип. 88—92,5° (1,5 *мм*) в количестве 7,67 *г* нагревалась с обратным холодильником с 10 *мл* 10%-ного водного раствора поташа в течение 11 час. Верхний слой экстрагировался эфиром, эфирный раствор сушился сульфатом натрия, растворитель отгонялся и остаток фракционировался. Получено 2,5 *г* 3-фенилбутен-2-ола-1 с т. кип. 93,5—95° (1 *мм*); $n_D^{20}$1,5505; $d_4^{20}$1,0246; найдено *MR* 46,1; вычислено *MR* 48, 84. Литературные данные [6]: т. кип. 105—107° (5 *мм*); $d_4^{22}$0,9696. Найдено: С 79,68; Н 8,06%; мол. вес 149,4. $C_{10}H_{12}O$. Вычислено: С 81,02; Н 8,17%; мол. вес 148,2. Вещество содержит следы галоида, от которых не удается избавиться даже при продолжительном нагревании с водным раствором поташа.

### 1-Фенил-3-бромпропилен (IX)

К нагретому до 40—45° 1-фенилпропанолу-1 [7] (92,6 *г*, 0,68 *М*) при перемешивании по каплям прибавлялся раствор 34,7 *мл* (0,68 *М*) брома в 40 *мл* четыреххлористого углерода. Затем реакционная смесь промывалась 5%-ным раствором соды, водой; органический слой сушился сульфатом натрия, растворитель отгонялся и остаток перегонялся. Получено 64,8 *г* 1-фенил-3-бромпропилена с т. кип. 127—128° (10 *мм*); т. пл. 33°; выход 48% от теорет. Литературные данные [8]: т. кип. 130° (10 *мм*); т. пл. 30°; [9]: т. пл. 34°.

### ВЫВОДЫ

1. Бромид $C_{10}H_{11}Br$, образующийся при действии брома на 2-фенилбутанол-2 или 2-фенилбутен-2, представляет собой не 3-фенил-2-бромбутен-2, как это было принято Хеллом и Бауером и Пансевич-Коляда и Прилежаевым, а 3-фенил-1-бромбутен-2.
2. При действии брома на 1-фенилпропанол-1 получается циннамилбромид.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.XII.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Пансевич-Коляда и Н. А. Прилежаев, Ж. общей химии **21**, 517 (1951).
2. C. Hell, H. Bauer, Ber. **37**, 233 (1904).
3. H. P. Koch, J. Chem. Soc. **1948**, 1111.
4. J. Schmitt, Liebigs Ann. Chem. **547**, 113 (1941).
5. M. Tiffeneau, Ann. chimie (8) **10**, 362 (1907).
6. А. И. Лебедева, Ж. общ. химии **20**, 407 (1950).
7. J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. **442**, 180 (1925); K. A. Hess, H. Rheinboldt, Ber. **54**, 2054 (1921).
8. H. Rupe, J. Bürgin, Ber. **43**, 173 (1910).
9. A. Klages, K. Klenk, Ber. **39**, 2553 (1906).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*С. С. НОВИКОВ, Э. Н. САФОНОВА и В. М. БЕЛИКОВ*

# ХИМИЯ НИТРОПИРРОЛОВ

## СООБЩЕНИЕ 5*. ПОЛУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИНИТРОПИРРОЛОВ

Ранее нами было показано [1], что при реакции дикалиевой соли тринитропропионового альдегида с формальдегидом и метиламином получается 3,4-динитро-N-метилпиррол. Этиламин в этой реакции дает 3,4-динитро-N-этилпиррол. С целью получения разнообразных замещенных нитропирролов мы изучили поведение в этой реакции различных аминов, а также заменили формальдегид некоторыми другими альдегидами. В реакцию были введены: аммиак, гидразин, этилендиамин, мочевина, анилин, бензиламин, этаноламин и этиловый эфир гликоколя. Во всех случаях наблюдается взаимодействие, сопровождающееся разогреванием, слабым выделением газа и образованием твердого продукта. При применении аммиака, гидразина, этилендиамина и мочевины получаются аморфные, нерастворимые осадки, разлагающиеся под действием сильных кислот, из которых не удалось выделить никаких индивидуальных веществ.

Взаимодействие с анилином проходит более сложно. В результате реакции получаются два вещества, которым на основании данных элементарного анализа соответствуют формулы $C_{16}H_{13}N_3O_2$ и $C_{13}H_{11}N_3O_2$. Строение этих веществ установлено не было.

При реакции с бензиламином, этаноламином и этиловым эфиром гликоколя были получены соответственно: 3,4-динитро-N-бензилпиррол [I], 3,4-динитро-N-(β-оксиэтил)пиррол [II] и этиловый эфир 3,4-динитро-N-пиррилуксусной кислоты [III].

Таким образом, в реакцию с дикалиевой солью тринитропропионового альдегида и формальдегидом можно ввести амины с различными функциональными группами, что позволяет получить некоторые замещенные при азоте динитропирролы. Реакция, по-видимому, идет в желаемом направлении с одноосновными аминами, которые являются сильными основаниями.

Вместо формальдегида в реакции могут быть использованы его простейшие гомологи — уксусный и пропионовый альдегиды. При этом получаются 1,2-диметил-3,4-динитропиррол [IV] и 1-метил-2-этил-3,4-динитропиррол [V]. С акролеином, кротоновым альдегидом и бензальдегидом получаются смолообразные продукты

$$(KOON)(O_2N)C{=}C(NOOK)(CHO) + RCHO + R'NH_2\cdot HCl \rightarrow \text{3,4-}(O_2N)_2\text{-2-R-1-R'-пиррол}$$

(I) R = H, $R' = CH_2C_6H_5$ (II) R = H, $R' = CH_2CH_2OH$

(III) R = H, $R' = CH_2COOC_2H_5$ (IV) $R = R' = CH_3$ (V) $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$

---

* Сообщение 4 из этой серии см. [2].

Оксиэтилпиррол (II) легко обменивает гидроксил на бром при действии брома и фосфора. Этиловый эфир пиррилуксусной кислоты (III) в присутствии смеси метилового спирта и концентрированной HCl подвергается переэтерификации с образованием метилового эфира. Оба эфира, метиловый и этиловый, легко гидролизуются под действием концентрированной серной кислоты, давая 3,4-динитро-N-пиррилуксусную кислоту.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во всех опытах мы исходили из неочищенной дикалиевой соли тринитропропионового альдегида, содержащей ~40% бромистого калия. Поэтому выходы полученных 3,4-динитро-N-замещенных пирролов и других соединений были рассчитаны на α, β-дибромформилакриловую кислоту.

**3,4-Динитро-N-бензилпиррол.** Из 50 *г* α,β-дибромформилакриловой кислоты была получена по ранее описанной методике [1] дикалиевая соль тринитропропионового альдегида. Соль растворяют в воде, добавляют несколько капель раствора аммиака, 20 *мл* 28%-ного раствора формалина и 15 *г* хлоргидрата бензиламина. Смесь сильно взбалтывают и оставляют стоять на 3—4 часа. Реакция начинается через 10—15 мин. после смешения реагентов, идет со слабым разогреванием и выделением газа и оканчивается через 2—3 часа. Выпавший мелкокристаллический осадок, перемешанный со смолистыми продуктами, отделяют, промывают водой, сушат на воздухе, перекристаллизовывают сначала из уксусной кислоты, затем из этилового спирта с добавлением активированного угля. Выход 8,7 *г* (18,2%); т. пл. 107—108°. После повторной перекристаллизации из этилового спирта температура плавления становится 108—109°. Найдено: C 53,70; 53,87; H 3,70; 3,80; N 16,73; 16,74%. $C_{11}H_7N_3O_4$. Вычислено: C 53,44; H 3,65; N 17,00%.

**3,4-Динитро-N-(β-оксиэтил)пиррол.** Дикалиевую соль тринитропропионового альдегида, полученную из 50 *г* α, β-дибромформилакриловой кислоты, растворяют в воде и обрабатывают раствор аммиаком, формалином и хлоргидратом этаноламина (11 *г*) так же, как при получении 3,4-динитро-N-бензилпиррола. Через 2—3 часа отделяют выпавшие кристаллы, промывают водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из этилового спирта. Почти белые мелкие кристаллы выделяются при охлаждении спиртового раствора смесью сухого льда с ацетоном. Выход 6,5 *г* (16,7%); т. пл. 77—79°. После повторной перекристаллизации температура плавления не меняется. Найдено: C 36,40; 36,16; H 3,65; 3,60; N 20,82; 20,82%. $C_6H_7N_3O_5$. Вычислено: C 35,84; H 3,51; N 20,91%.

**3,4-Динитро-N-(β-бромэтил)пиррол.** 1 *г* 3,4-динитро-N-(β-оксиэтил)пиррола суспендируют в 10 *мл* хлороформа с 0,3 *г* красного фосфора. К суспензии при перемешивании прибавляют раствор 3 *г* брома в 5 *мл* хлороформа. Реакция идет с разогреванием. После прибавления всего брома смесь нагревают на водяной бане при перемешивании ~ 1 часа, твердый осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают досуха, сухой остаток дважды перекристаллизовывают из спирта с добавлением активированного угля. Получено 0,32 *г* (24,5%) вещества с т. пл. 87—87,5°. Найдено: C 27,34; 27,20; H 2,72; 2,49; N 15,67; 15,52; Br 30,04; 30,05%. $C_6H_6N_3O_4Br$. Вычислено: C 27,27; H 2,27; N 15,91; Br 30,30%.

**Этиловый эфир 3,4-динитро-N-пиррулуксусной кислоты.** Дикалиевую соль тринитропропионового альдегида (полученную из 50 *г* α,β-дибромформилакриловой кислоты) растворяют в воде и обрабатывают раствор аммиаком, формалином и хлоргидратом этилового эфира гликоколя (15,5 *г*) так же, как при получении 3,4-динитро-N-бензилпиррола. Реак-

ция начинается сразу и оканчивается через 2—3 часа. Продукт получается в виде пастообразной массы. Массу растворяют в спирте при нагревании, фильтруют, охлаждают раствор. Выделившиеся кристаллы отделяют и еще раз перекристаллизовывают из спирта. Получают 4 *г* бледно-желтых чешуйчатых кристаллов. Из маточника после перекристаллизации из спирта получают дополнительно 2,4 *г* вещества. Общий выход 6,4 *г* (12%); т. пл. 83,5—85°. Найдено: С 39,66; 39,71; Н 4,02; 3,81; N 17,71; 17,55%. $C_8H_9N_3O_6$. Вычислено: С 39,47; Н 3,73; N 17,28%.

**Метиловый эфир 3,4-динитро-N-пиррилуксусной кислоты.** 0,5 *г* этилового эфира 3,4-динитро-N-пиррилуксусной кислоты растворяют в 10 *мл* метанола, к раствору прибавляют 2 *мл* концентрированной соляной кислоты и оставляют смесь на 2 суток. Выпавшие к этому времени кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат в эксикаторе. Получено 0,42 *г* (89%) метилового эфира с т. пл. 113—115°. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 114,5—116°. Найдено: С 36,90; 36,76; Н 3,00; 3,03; N 19,05; 18,99%. $C_7H_7N_3O_6$. Вычислено: С 36,68; Н 3,08; N 18,34%.

**3,4-Динитро--N-пиррилуксусная кислота,** 9,6 *г* этилового эфира 3,4-динитро-N-пиррилуксусной кислоты растворяют в 150 *мл* концентрированной $H_2SO_4$ и прибавляют постепенно в течение 10—15 мин. при перемешивании 50 *мл* воды. Смесь сильно разогревается и при прибавлении последней порции воды выпадает кислота. Массу выливают в равное по объему количество воды, охлаждают, отфильтровывают кислоту, промывают ее водой и сушат на воздухе. Выход 7,9 *г* (93%); т. пл. 243—244° (с разложением). После перекристаллизации из уксусной кислоты температура плавления не меняется. Найдено: С 33,51; 33,62; Н 2,48; 2,38; N 20,75; 20,50%. $C_6H_5N_3O_6$. Вычислено: С 33,49; Н 2,32; N 19,53%.

**Реакция с анилином.** Анил тринитропропионового альдегида и анилиновая соль этого анила были получены по методу Торрея и Блэка [3].

I. 1 *г* анилиновой соли анила тринитропропионового альдегида (вместо соли можно брать анил и эквивалентное количество анилина) смешивают с 15 *мл* спирта, 0,4 *мл* 28%-ного раствора формалина, 1—2 каплями анилина. Смесь подогревают до растворения компонентов, и в теплый раствор добавляют 1—2 *мл* концентрированного раствора аммиака. Раствор приобретает глубокую красную окраску; при охлаждении из него выпадают ярко-красные иглы. Выход 0,15 *г*, т. пл. 129—130°. После перекристаллизации из спирта т. пл. 130—131°. Найдено: С 68,56; 68,63; Н 4,57; 4,76; N 15,15; 15,27%. $C_{16}H_{13}N_3O_2$. Вычислено: С 68,82; Н 4,66; N 15,05%.

Молекулярный вес определен криоскопическим методом в бензоле: найдено 288,285; вес, вычисленный для $C_{16}H_{13}N_3O_2$, 279. УФ-спектр $\lambda_{max}=285$ *мμ* ($\varepsilon=25100$); 430 *мμ* ($\varepsilon=3390$) в спирте. Частоты ИК-спектра (*см*$^{-1}$) — 1250, 1340 ($NO_2$), 1360, 1585, 2930, 2960, 3360 ($NH_2$ или NH).

II. 0,5 *г* анила тринитропропионового альдегида, 0,174 *г* анилина и 0,2 *г* 28%-ного раствора формалина растворяют при слабом нагревании в 15 *мл* ацетона, и потемневшую смесь оставляют стоять до полного испарения ацетона. Сухой остаток перекристаллизовывают из спирта или смеси дихлорэтан-изооктан, температура плавления мягких, тонких оранжевых кристаллов 202—203°. Вещество не растворимо в щелочи и разбавленных кислотах; легко растворяется в концентрированной серной кислоте и выделяется обратно при выливании сернокислого раствора в холодную воду. Найдено: С 65,37; 65,49; Н 4,91; 4,73; N 17,62; 17,67%. $C_{15}H_{11}N_3O_2$. Вычислено: С 64,73; Н 4,56; N 17,42%.

**1,2-Диметил-3,4-динитропиррол.** ...икалиевую соль тринитропропионового альдегида, полученную из 25 *г* дибромформилакриловой кислоты, растворяют в воде, добавляют 2—3 капли аммиака, 13 *г* солянокислого метиламина и 10 *мл* уксусного альдегида. Смесь слегка нагревают и

сильно взбалтывают. Реакция идет со слабым выделением газа; реакционная масса темнеет. Через 3—4 часа выпавшие из раствора кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты или спирта. Получено 0,65 *г* (3,6%) вещества с т. пл. 116—117°. Найдено: С 38,85; 38,96; Н 3,85; 3,82; N 23,70; 23,63%. $C_6H_7N_3O_4$. Вычислено: С 38,92; Н 3,78; N 22,70%.

**1-Метил-2-этил-3,4-динитропиррол.** Получен аналогично. Выход 2,5 *г* (13%); т. пл. 142—143° (из бензола). Найдено: N 21,50; 21,60%. $C_7H_9N_3O_4$. Вычислено: N 21,11%.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция дикалиевой соли тринитропропионового альдегида с формальдегидом и первичными аминами на примерах бензиламина, этаноламина, этилового эфира гликоколя, анилина, аммиака, гидразина, этилендиамина и мочевины.
2. Взаимодействие с бензиламином, этаноламином и этиловым эфиром гликоколя приводит к образованию соответствующих производных нитропирролов: 3,4-динитро-N-бензилпиррола, 3,4-динитро-N-(β-оксиэтил)пиррола и этилового эфира 3,4-динитро-N-пиррилуксусной кислоты. В случае аммиака, гидразина, этилендиамина и мочевины реакции в желаемом направлении не идет.
3. При реакции с анилином получены два индивидуальных вещества состава $C_{16}H_{13}N_3O_2$ и $C_{13}H_{11}N_3O_2$, строение которых не выяснено.
4. Показана возможность использования в реакции простейших гомологов формальдегида: уксусного и пропионового альдегидов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.XII.1958
Дополнения внесены
28.III.1960 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков и В. М. Беликов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1098.
2. Э. Н. Сафонова, В. М. Беликов, С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1130.
3. J. Torrey, O. F. Black, Amer. Chem. J. **24**, 452 (1900).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*В. Ф. КУЧЕРОВ и Э. П. СЕРЕБРЯКОВ*

# ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## СООБЩЕНИЕ 32. СИН-ЦИС-$\Delta^7$-ГИДРИНДЕН-4,5-ДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Как было показано ранее [1], дикарбоновые кислоты ряда циклогексена и $\Delta^4$-окталина способны к отдельным стереоспецифическим превращениям, которые могут быть использованы для доказательства их конфигурации. Представляло интерес изучить превращения аналогичных систем гидринденового ряда, для которых можно было ожидать отличия от соответствующих производных $\Delta^4$-окталина из-за наличия сочленения пяти- и шестичленных циклов.

Для синтеза необходимой $\Delta^7$-гидринден-4,5-дикарбоновой кислоты мы воспользовались реакцией диеновой конденсации 1-винилциклопентена (I) с малеиновым ангидридом, описанной ранее [2]. Оказалось, что в отличие от 1-винилциклогексена [3] реакция в данном случае протекает вполне стереоспецифично и приводит только к одному аддукту (II), который в соответствии с общими закономерностями диенового синтеза должен обладать син-цис-конфигурацией. Омыление син-цис-ангидрида (II) в строго нейтральной среде дает соответствующую син-цис-$\Delta^7$-гидринден-4,5-дикарбоновую кислоту (III). Эта кислота оказалась весьма склонной к лактонизации и уже в слабокислых водных растворах легко превращается в отвечающую ей син-цис-γ-лактокислоту (IV). Нами было показано, что подобная лактонизация может происходить даже при омылении син-цис-ангидрида (II) в присутствии небольшого количества малеиновой кислоты, что явилось причиной ошибки голландских исследователей [2], которые приняли за син-цис-дикарбоновую кислоту (III) недостаточно чистую син-цис-γ-лактокислоту (IV).

Син-цис-γ-лактоэфир (V), полученный при обработке лактокислоты (IV) диазометаном, имеет ИК-спектр, характерный для эфира γ-лактокислоты ($\nu = 1752$ и $1788\ см^{-1}$) [4], и при кипячении с метилатом натрия превращается в исходную син-цис-γ-лактокислоту (IV). Этот последний факт показывает, что в γ-лактокислоте (IV) свободная карбоксильная группа при $C_5$ имеет более устойчивое экваториальное расположение, а легкость лактонизации син-цис-дикарбоновой кислоты (III) с образованием γ-лактонного цикла указывает на аксиальное положение карбоксильной группы при $C_4$. Все эти свойства подтверждают син-цис-конфигурацию исходного аддукта (II).

При попытке получить син-цис-γ-лактокислоту (IV) действием хлористого водорода в растворе уксусной кислоты на исходную син-цис-дикарбоновую кислоту (III) была получена смесь ожидаемой лактокислоты (выход ~ 15—25%) и новой цис-дикарбоновой кислоты (VI) (выход 25—35%), которые удалось разделить дробной кристаллизацией. Цис-дикарбоновая кислота (VI) образуется в небольшом количестве (3—5%) и при лактонизации син-цис-дикарбоновой кислоты (III) в водном растворе, а при обработке хлористым ацетилом легко дает

соответствующий цис-ангидрид (VII), отличный от исходного син-цис-аддукта (II). Оказалось, что цис-дикарбоновая кислота (VI) с выходом ~15—20% образуется также и при действии раствора хлористого водорода в уксусной кислоте на син-цис-γ-лактокислоту (IV). В этом отношении син-цис-$\Delta^7$-гидринден-4,5-дикарбоновая кислота (III) обнаруживает резкие отличия от описанной ранее син-цис-$\Delta^4$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты [5], и такая особенность ее химического поведения будет рассмотрена ниже.

Для того чтобы доказать, что цис-дикарбоновая кислота (VI) имеет двойную связь между циклами, мы воспользовались следующими экспериментальными фактами.

Оказалось, что ее цис-диэфир (IX) является идентичным диэфиру, получающемуся при передвижке двойной связи в исходном син-цис-диэфире (VIII). При изомеризации метилатом натрия цис-диэфир (IX) дает транс-дикарбоновую кислоту (X), которая может быть выделена также и при обработке хлористым водородом в уксусной кислоте анти-транс-дикарбоновой кислоты (XI), образующейся при изомеризации исходного син-цис-диэфира (VIII). Анти-транс-дикарбоновая кислота (XI) не дает с хлористым ацетилом отвечающего ей анти-транс-ангидрида, что отличает ее от соответствующей кислоты ряда $\Delta^4$-октал-лина [6].

Из того факта, что транс-дикарбоновая кислота (X) после ангидридизации, нагревания до 215—220° и омыления дает цис-дикарбоновую кислоту (VI), следует, что обе эти кислоты отличаются между собой только конфигурацией по карбоксильным группам. Нетрудно видеть, что все эти превращения могут иметь место только в том случае, если в цис-кислоте (VI) двойная связь расположена между циклами, а не находится в положении 4,9. В ИК-спектре цис-диэфира (IX) отсутствуют полосы поглощения в области 1630—1655 $см^{-1}$, характерные для α,β-ненасыщенных сложных эфиров, что подтверждает этот вывод.

Для доказательства того, что дикарбоновые кислоты (III) и (VI) не являются эпимерами по $C_9$, было изучено их каталитическое гидрирование.

(III) $\xrightarrow{H_2(Pt)}$ (XII) т. пл. 177° $\underset{CH_3COCl}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}}$ (XIII) т. пл. 49° $\xleftarrow{H_2(Pt);\ H_2(Pd/SrCO_3)}$ (II), (VII)

(VI)

Оказалось, что обе эти кислоты (III) и (VI) при гидрировании с Pt-катализатором дают с хорошим выходом одну и ту же предельную кислоту (XII), которая в соответствии с конфигурацией исходной син-цис-кислоты (III) и отмеченными ранее [1] закономерностями пространственной направленности гидрирования должна обладать цис-син-цис-конфигурацией. Несколько менее избирательно идет гидрирование в случае соответствующих ангидридов (II) и (VII), однако и при этом преимущественно получается цис-син-цис-ангидрид (XIII), омыление которого дает описанную выше цис-син-цис-гидриндан-4,5-дикарбоновую кислоту (XII).

Для того чтобы объяснить ряд особенностей химического поведения син-цис-$\Delta^7$-гидринден-4,5-дикарбоновой кислоты (III), отличающих ее от соответствующей син-цис-$\Delta^4$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты, необходимо рассмотреть ее конфигурацию на основании конформационных представлений с учетом особенностей, создаваемых наличием пятичленного цикла. Как следует из общих представлений о механизме реакции ненасыщенных соединений под действием кислых агентов [7], а также из рассмотрения молекулярных моделей, первым актом как лактонизации, так и передвижки двойной связи является присоединение протона по двойной связи с наименее экранированной стороны, с образованием π-комплекса или непланарного карбониевого иона, которое приводит к

системе с квази-цис-сочленением циклов. При этом возникают две возможности электронных сдвигов, определяющих то или иное направление дальнейшей реакции.

Сдвиг (А), вызывающий передвижку двойной связи, в любом случае должен приводить к повышению углового напряжения циклической системы. Однако отрицательное стерическое ускорение [8] в этом случае будет зависеть только от абсолютной величины разницы между затратой энергии, вызываемой возникающим угловым напряжением, и выигрышем энергии в результате изменения напряжения, обусловленного взаимодействием несвязанных заместителей. При наличии пятичленного кольца такая разница будет, по-видимому, меньше, чем в случае шестичленного цикла, вследствие чего сдвиг (А) становится более вероятным в системе гидриндена. Это предположение хорошо согласуется с данными, по которым $\Delta H_{гидр}$ для 1-метилциклопентена ниже таковой для метиленциклопентана на 3,8 *ккал/М*, тогда как в ряду циклогексана эта разница составляет только 2,1 *ккал/М* [9]. О формальных отклонениях от принципа Брауна см. [10].

В отличие от этого в непланарном карбониевом ионе с квази-цис-сочленением циклов сдвигу (Б), приводящему к лактонизации, должна способствовать пространственная сближенность аксиальных 1,3-заместителей. Как известно [11], такое стерическое уплотнение в системе цис-гидриндана несколько меньше, чем в системе цис-декалина, в результате чего склонность к лактонизации у син-цис-дикарбоновой кислоты (III) должна проявляться в меньшей степени, чем у ее гомолога — син-цис-$\Delta^4$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты. Этот фактор также делает более вероятным сдвиг (А), т. е. передвижку двойной связи в системе $\Delta^7$-гидриндена. При экваториальном расположении карбоксильной группы сдвиг (Б) оказывается невозможным [например в анти-транс-дикарбоновой кислоте (XI)], и в этом случае направление реакции будет определяться только вероятностью сдвига (А).

На основании того, что система транс-гидриндана является менее устойчивой по сравнению с системой транс-декалина [11], можно объяснить отмеченный выше факт раскрытия γ-лактонного цикла в син-цис-γ-лактокислоте (IV) под влиянием хлористого водорода в уксусной кислоте. В соответствии со всей конфигурацией такая γ-лактокислота обладает транс-сочленением пяти- и шестичленных циклов, что и делает ее менее устойчивой по сравнению с аналогичными лактокислотами транс-декалинового ряда.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**1-Винилциклопентен (I).** 110 *г* 1-этинилциклопентанола (в виде расплава при 25—30°) гидрировали над 5%-ным Pd-катализатором. После

поглощения 1 *М* водорода продукт реакции перегнали в вакууме и получили 105 *г* (94%) 1-винилциклопентанола с т. кип. 68—70° (30 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4660. При гидрировании в растворе метанола образующийся 1-винилциклопентанол дает с растворителем азеотропную смесь, что затрудняет его выделение и понижает выход чистого продукта на 15—20%.

Для дегидратации 56 *г* 1-винилциклопентанола нагревали в колбе Фаворского (в токе азота) при 180° с 6,0 *г* бисульфата калия в присутствии 0,1 *г* пирогаллола. Отогнавшийся при этом диен отделяли от водного слоя, сушили сульфатом магния и повторно нагревали при тех же условиях с 2,0 *г* бисульфата калия. После перегонки и сушки над сульфатом магния диен перегоняли над натрием в слабом токе азота и получили 23,5 *г* (48%) чистого 1-винилциклопентена (I) с т. кип. 113—114°; $n_D^{20}$ 1,4860.

**Конденсация 1-винилциклопентена с малеиновым ангидридом.** а) К раствору 7,0 *г* малеинового ангидрида и 0,1 *г* пирогаллола в 30 *мл* абсолютного бензола прибавили 7,50 *г* 1-винилциклопентена (I). Смесь самопроизвольно разогрелась до кипения (через 10—15 мин.), после чего ее нагревали еще 2 часа на водяной бане, отфильтровывали от небольшого количества полимера и отгоняли бензол в вакууме (температура бани не выше 45°). Кристаллический остаток отфильтровывали от масла, трижды промыли смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 3) и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 12,50 *г* аддукта (II) с т. пл. 56—59°, который после перекристаллизации из 30 *мл* смеси абсолютного эфира с петролейным эфиром (3 : 2) имеет постоянную т. п. 61—62° (9,3 *г*). При частичном упаривании маточного раствора удается выделить еще 1,15 *г* аддукта с т. пл. 59,5—60,5°. Общий выход син-цис-ангидрида составляет 10,45 *г* (76,5%). Найдено: С 68,74; 68,48; Н 6,46; 6,49%. $C_{11}H_{12}O_3$. Вычислено: С 68,72; Н 6,30%.

Жидкий продукт, остающийся после полного упаривания маточного раствора, был омылен кипячением с 10 *мл* воды (с добавкой активированного угля), в результате чего было выделено 0,85 *г* син-цис-дикарбоновой кислоты (III) с т. разл. 173—175°. Густое масло, оставшееся после выделения кристаллического продукта диенового синтеза, омылили 20 *мл* кипящей воды (с добавкой активированного угля) и получили 0,70 *г* γ-лактокислоты (IV) с т. пл. 193—195°. Общий выход продуктов диенового синтеза составляет 86,5% (в пересчете на син-цис-ангидрид).

б) К раствору 9,0 *г* малеинового ангидрида и 0,1 *г* пирогаллола в 50 *мл* абсолютного бензола прибавили (за 40 мин.) при температуре 5° и размешивании 10 *г* 1-винилциклопентена (I), после чего смесь перемешивали еще 8 час. при той же температуре, а затем 16 час. при 15—20°. После описанной выше обработки было выделено 10,80 *г* син-цис-ангидрида (II) и 1,45 *г* отвечающей ему кислоты (III).

в) К 5,5 *г* малеинового ангидрида и 0,1 *г* пирогаллола прибавили в один прием 6,50 *г* 1-винилциклопентена (I), причем через несколько минуть смесь самопроизвольно разогрелась до кипения. Смесь нагревали еще 2 часа на водяной бане. Образовавшийся вязкий продукт реакции омылили кипячением с 15 *мл* воды (с добавлением активированного угля). После охлаждения раствора получили 7,60 *г* неоднородных кристаллов с т. разл. 150—163°. Путем дробной кристаллизации этой смеси из воды удается выделить приблизительно равные количества син-цис-дикарбоновой кислоты (III) и син-цис-γ-лактокислоты (IV).

**Син-цис-$\Delta^7$-гидринден-4,5-дикарбоновая кислота (III).** Смесь 12,6 *г* дважды перекристаллизованного син-цис-ангидрида (II) в 10 *мл* ацетона и 20 *мл* воды кипятили до полного растворения, после чего небольшими порциями добавляли воду и кипятили до тех пор, пока раствор не переставал мутнеть при охлаждении. Получено 12,4 *г* син-цис-дикарбоновой кислоты (III) с т. разл. 177—178°, которая не ме-

няется при повторной кристаллизации из ацетона. Найдено: С 62,97; 62,90; Н 6,68; 6,73%. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено: С 62,82; Н 6,72%.

По титрованию со щелочью эта кислота является двухосновной. При нагревании син-цис-дикарбоновой кислоты (III) с уксусным ангидридом при 100° в течение 1 часа она с хорошим выходом дает исходный син-цис-ангидрид (II).

**Син-цис-γ-лактокислота (IV).** а) Смесь 1,0 *г* син-цис-дикарбоновой кислоты (III) и 50 *мг* малеинового ангидрида кипятили с 15 *мл* воды в течение 2 час. После охлаждения получено 0,87 *г* кристаллов с т. пл. 191—193°, повторная кристаллизация которых дала 0,76 *г* син-цис-γ-лактокислоты (IV) с постоянной т. пл. 197—198° *. Найдено: С 62,90; 62,84; Н 6,75; 6,75%; $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено: С 62,82; Н 6,72%. Найден мол. вес (титрованием с 0,01 *N* NaOH) 204; 211,5. Вычислен мол.вес. 210.

При увеличении количества малеинового ангидрида до 0,3 *г* из первичного маточного раствора было выделено 30 *мг* цис-дикарбоновой кислоты (VI).

б) В раствор 1,0 *г* син-цис-дикарбоновой кислоты (III) в 10 *мл* диоксана пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 5 мин. Выделившиеся кристаллы отфильтровали, промыли тремя порциями холодной воды и получили 0,55 *г* син-цис-γ-лактокислоты (IV) с т. пл. 197—198°, не дающей депрессии с описанным выше образцом. Путем упаривания маточного раствора в вакууме может быть выделено еще 0,40 *г* этой же лактокислоты с т. пл. 192—193°.

**Син-цис-γ-лактоэфир (V).** Раствор 0,30 *г* син-цис-γ-лактокислоты (IV) в 5 *мл* метанола обработали избытком эфирного раствора диазометана, после чего растворители отогнали в вакууме. Получено 0,31 *г* син-цис-γ-лактоэфира (V) с т. пл. 94—97°, который после перекристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 3) имеет постоянную т. пл. 98—99°. Найдено: С 64,30; 64,50; Н 7,09; 7,19%. $C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено: С 64,26; Н 7,12%.

Инфракрасный спектр син-цис-γ-лактоэфира (V) имеет полосы поглощения, характерные для пятичленного лактонного цикла и карбометоксильной группы ($\nu = 1752$ и 1788 *см*$^{-1}$). При изомеризации метилатом натрия из 0,25 *г* син-цис-γ-лактоэфира (V) может быть выделено 0,12 *г* исходной син-цис-γ-лактокислоты с т. пл. 194—195°.

**Цис-$\Delta^8$-гидринден-4,5-дикарбоновая кислота (VI).** а) Раствор 1,0 *г* син-цис-дикарбоновой кислоты (III) в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали при 65° в течение 4 час. Растворитель отогнали в вакууме, и кристаллический остаток трижды промыли эфиром порциями по 3 *мл*. Получено 0,61 *г* вещества с т. разл. 158—160°, не содержащего галоида. Кристаллизацией из большого объема воды (35 *мл*) получено 0,24 *г* кристаллов с т. разл. 179—180°; из маточного раствора при осторожном упаривании в вакууме на 1/4 объема выделено еще 0,07 *г* кристаллов с т. разл. 175—176°, не дающих депрессии с предыдущей фракцией. Обе порции кристаллов объединили и перекристаллизовали из воды. Получено 0,27 *г* (27%) цис-дикарбоновой кислоты (VI) с т. разл. 182—183; смешанная проба и с исходной кислотой плавится при 154—160°. Найдено: С 62,89; 62,81; Н 6,74; 6,72%. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено: С 62,82; Н 6,72%.

По титрованию со щелочью эта кислота является двухосновной. Основной маточный раствор упарен втрое и из него при стоянии выделено 0,22 *г* (22%) син-цис-γ-лактокислоты (IV) с т. пл. 193—195°, не дающей депрессии с образцом, полученным выше.

---

* В аналогичных условиях из син-цис-$\Delta^4$-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты нами была получена соответствующая ей син-цис-γ-лактокислота декалинового ряда с выходом 35%.

б) Смесь 1,0 *г* син-цис-γ-лактокислоты (IV) и 20 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали 8 час. при 65° и оставили затем на трое суток при комнатной температуре. Растворитель отогнали в вакууме, и к вязкому остатку прибавили 3 *мл* эфира. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровали и после промывания эфиром получили 0,48 *г* вещества с т. разл. 154—160°, не содержащего галоида. Дробной кристаллизацией из воды выделили 0,18 *г* вещества с т. разл. 175—177°, дающего и сильную депрессию с син-цис-дикарбоновой кислотой (III). Перекристаллизация из воды дала 0,14 *г* (14%) чистой цис-дикарбоновой кислоты (VI) с т. разл. 182—183°, не дающей депрессии с образцом, полученным выше.

**Цис-ангидрид (VII).** Смесь 0,50 *г* цис-дикарбоновой кислоты (VI) и 7 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение 2 час. Летучие продукты отогнали в вакууме, жидкий остаток растворили в 10 *мл* эфира и отфильтровали от примеси полимерных продуктов. Путем многократной отгонки с эфиром получено 0,29 *г* цис-ангидрида (VII), который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (при охлаждении до —40°) имеет постоянную т. пл. 44—45°. Найдено: C 68,48; 68,80; H 6,49; 6,18%. $C_{11}H_{12}O_3$. Вычислено: C 68,72; H 6,30%.

При омылении цис-ангидрида (VII) путем кипячения с 30%-ным водным ацетоном количественно получается исходная цис-дикарбоновая кислота с т. разл. 182—183°.

**Син-цис-диэфир (VIII).** Раствор 4,20 *г* син-цис-дикислоты (III) в 15 *мл* метанола обработан избытком эфирного раствора диазометана, растворители отогнали и остаток перегнали в вакууме. Получено 4,1 *г* син-цис-диэфира (VIII), который после повторной перегонки имеет т. пл. 150—151° (4 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4950; $d_4^{20}$1,162. Найдено: C 65,21; 65,38; H 7,46; 7,40%. $C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено: C 65,51; H 7,61%.

**Цис-диэфир (IX).** а) Раствор 0,85 *г* цис-дикарбоновой кислоты (VI) в 5 *мл* метанола обработали избытком эфирного раствора диазометана (перегнанного). После отгонки растворителей и перегонки остатка в вакууме получено 0,80 *г* цис-диэфира (IX) с т. кип. 151—153° (4 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4720; $d_4^{20}$1,153. ИК-спектр имеет интенсивную полосу поглощения только при $\nu = 1742$ *см*$^{-1}$, характерную для карбометоксильной группы. Найдено: C 65,30; 65,78; H 7,43; 7,35%. $C_{13}H_{18}O_4$. Вычислено: C 65,51; H 7,61%.

б) Смесь 1,40 *г* дважды перегнанного син-цис-диэфира (VIII) и 20 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали при 65° в течение 1 часа. Растворитель отогнали в вакууме, и жидкий остаток перегнали. После двукратной перегонки выделено 0,75 *г* (53,5%) цис-диэфира (IX) с т. кип. 151—153° (4 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4720.

**Анти-транс-дикарбоновая кислота (XI).** К раствору 3,5 *г* натрия в 40 *мл* абсолютного метанола прибавили 3,35 *г* син-цис-диэфира (VIII), и смесь кипятили в течение 18 час. Метанол отогнали в вакууме, твердый остаток растворили в 40 *мл* воды, отфильтровали от примесей и кипятили с активированным углем в течение 2 час. Светлый раствор упарили на паровой бане до густой кашицы, осадок солей отфильтровали и трижды промыли абсолютным метанолом, растворили в 20 *мл* воды и при нагревании подкислили соляной кислотой (по конго-рот). Спустя сутки выпавшие кристаллы отфильтровали и получили 2,10 *г* вещества с т. разл. 158—160°. Упариванием маточного раствора вдвое удается выделить еще 0,25 *г* этого же вещества с т. разл. 156—159°. После перекристаллизации из воды получено 2,15 *г* чистой анти-транс-дикарбоновой кислоты (XI) с т. пл. 161—162° (с разложением), повторная кристаллизация которой не повышает ее температуры плавления. Найдено: C 63,05; 62,90; H 6,60; 6,67%. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено: C 62,82; H 6,72%.

По титрованию со щелочью эта кислота является двухосновной. При попытке получить отвечающий ей ангидрид путем кипячения с хлористым ацетилом возвращается только исходная кислота.

**Транс-дикарбоновая кислота. (X).** а) К раствору 1,0 *г* натрия в 30 *мл* абсолютного метанола прибавили 0,5 *г* цис-диэфира (IX). Смесь кипятили в течение 15 час., метанол отогнали в вакууме, твердый остаток растворили в воде, отфильтровали от полимерных продуктов и кипятили с активированным углем в течение 1 часа. Светлый раствор упаривали на паровой бане до кашеобразной консистенции, осадок солей отфильтровали и промыли абсолютным метанолом. Полученную натриевую соль растворили в 10 *мл* воды, отфильтровали от полимерных примесей и при нагревании подкислили соляной кислотой (по конго-рот). Спустя сутки выпавшие кристаллы отфильтровали и получили 0,37 *г* транс-дикарбоновой кислоты (X) с т. пл. 163—164° (с разложением), которая после перекристаллизации из воды имеет постоянную т. разл. 164—165°. Смешанная проба с анти-транс-дикислотой (XI) дает отчетливую депрессию (147—153°). Найдено: С 63,05; 63,00; Н 6,76; 6,65%. $C_{11}H_{14}O_4$. Вычислено: С 62,82; Н 6,72%. По титрованию со щелочью эта кислота является двухосновной.

б) Раствор 0,35 *г* анти-транс-дикарбоновой кислоты (XI) в 7 *мл* ледяной уксусной кислоты, насыщенной сухим хлористым водородом, нагревали при 90° в течение 2 час. Спустя сутки растворитель отогнали в вакууме и вязкий окрашенный остаток кипятили с 10 *мл* воды в присутствии активированного угля в течение 1 часа. После фильтрования и охлаждения очищенного раствора получено 0,21 *г* (60%) описанной выше транс-дикарбоновой кислоты (X), которая после повторной кристаллизации из воды имеет т. разл. 164—165° и дает заметную депрессию с исходной анти-транс-дикарбоновой кислотой (XI) при 146—154°.

**Термическая изомеризация транс-дикарбоновой кислоты (X).** 0,35 *г* транс-дикарбоновой кислоты (X) кипятили с 5 *мл* хлористого ацетила в течение 3½ час., и летучие продукты отгоняли в вакууме. Остаток * нагревали при 215—220° в течение 40 мин., после чего жидкий продукт реакции перегнали в вакууме 10 *мм* при той же температуре. Полученное светлое масло растворили в 0,5 *мл* ацетона, прибавили 5 *мл* воды и кипятили до растворения, после чего добавляли по каплям воду до тех пор, пока раствор не переставал мутнеть при охлаждении. Горячий раствор профильтровали с активированным углем, и после охлаждения раствора выделили 0,16 *г* цис-кислоты (VI), которая после повторной кристаллизации из воды имеет т. разл. 180—181° и не дает депрессии с заведомым образцом.

**Цис-син-цис-гидриндан-4,5-дикарбоновая кислота (XII).** а) Раствор 2,10 *г* син-цис-дикарбоновой кислоты (III) в 30 *мл* метанола гидрировали над 50 *мг* окиси платины. Спустя 2 часа поглотился 1 *М* водорода, катализатор отфильтровали, метанол отогнали и получили 2,05 *г* цис-син-цис-дикарбоновой кислоты (XII), которая после кристаллизации из воды имеет постоянную т. пл. 176—177° (с разложением). Выход чистой цис-син-цис-дикарбоновой кислоты (XII) составляет свыше 82%. Смешанная проба с исходной син-цис-дикарбоновой кислотой (III) дает сильную депрессию (157—164°). Найдено: С 62,28; 62,05; Н 7,46; 7,48%. $C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено: С 62,23; Н 7,60%. По титрованию со щелочью эта кислота является двухосновной.

б) Раствор 0,21 *г* цис-дикарбоновой кислоты (VI) в 10 *мл* метанола гидрировали на 50 *мг* окиси платины. Спустя 14 час. поглотилось требуемое количество водорода. После описанной выше обработки получено 0,16 *г* (75,5%) цис-син-цис-дикарбоновой кислоты (XII) с т. разл. 176—177° не дающей депрессии с предыдущим образцом.

* Омыление остатка кипящей водой дает исходную транс-дикарбоновую кислоту (X).

**Цис-син-цис-ангидрид (XIII).** а) Смесь 0,60 *г* цис-син-цис-дикарбоновой кислоты (XII) и 5 *мл* хлористого ацетила кипятили в течение 2 час., после чего летучие продукты отогнали в вакууме, остаток растворили в 10 *мл* эфира и профильтровали. Эфир отгоняли в вакууме, и эту операцию отгонки эфира повторяли несколько раз до начала кристаллизации. Получено 0,39 *г* вещества с т. пл. 43—48°. Перекристаллизация из смеси эфира с петролейным эфиром дала 0,32 *г* чистого цис-син-цис-ангидрида с постоянной т. пл. 48—49°. Найдено: С 68,26; 68,19; Н 7,12; 7,16%. $C_{11}H_{14}O_3$. Вычислено: С 68,01; Н 7,27%.

б) Раствор 1,20 *г* син-цис-ангидрида (II) в 10 *мл* абсолютного эфира гидрировали на 50 *мг* окиси платины. После обычной обработки получили вязкий остаток, не кристаллизующийся при комнатной температуре. При охлаждении продукта гидрирования до —40° и обработке смесью эфира с петролейным эфиром получено 0,75 *г* цис-син-цис-ангидрида с т. пл. 41—45°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (3 : 2) имеет постоянную т. пл. 48—49° и не дает депрессии с описанным выше образцом. Из маточных растворов после омыления водой (в присутствии активированного угля) получено 0,35 *г* цис-син-цис- дикарбоновой кислоты (XII) с т. пл. 176—177°. При гидрировании 0,55 *г* цис-ангидрида (VII) в эфире над палладием на карбонате стронция [12] получили вязкий остаток, из которого при омылении кипящей водой было выделено 0,4 *г* цис-син-цис-дикарбоновой кислоты (XII) с т. пл. 176—177°.

## ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация 1-винилциклопентена (I) с малеиновым ангидридом и стереоспецифические превращения син-цис-$\Delta^7$-гидринден-4,5-дикарбоновой кислоты (III), которыми доказана ее конфигурация.

2. Доказаны строение и конфигурация цис-$\Delta^8$-гидринден-4,5-дикарбоновой кислоты (VI), содержащей двойную связь между циклами, и описаны некоторые ее превращения.

3. Изучено каталитическое гидрирование изомерных дикарбоновых кислот (III) и (VI) и их ангидридов.

4. Высказаны соображения о механизме лактонизации и передвижки двойной связи в $\Delta^7$-гидринден-4,5-дикарбоновых кислотах, позволяющие объяснить отличия их химического поведения по сравнению с соответствующими кислотами ряда $\Delta^4$-окталина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Г. М. Сегаль, Croatica chem. acta **29**, 369 (1957).
2. H. I. Backer, I. R. van der Bij, Recueil trav. chim. **62**, 561 (1943).
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 715.
4. В. Ф. Кучеров, И. В. Березин и И. Н. Назаров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 186.
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 951.
6. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 817.
7. L. Ružicka, См. книгу Perspectives in organic Chemistry, Interscience Publishers, N. Y.— London, 1956.
8. A. Kwart, L. Westfeld, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4670 (1958); D. H. R. Barton, R. Cookson, Quart. Rev. **10**, 44 (1956).
9. R. B. Turner, R. H. Gardner, J. Amer. Chem. **79**, 253 (1957).
10. I. B. Bream, D. C. Eaton, H. B. Henbest, J. Chem. Soc. **1957**, 1974.
11. C. I. Angyal, C. G. Macdonald, J. Chem. Soc. 1952, 686; G. Quinkert, Experientia **13**, 381 (1957).
12. W. S. Johnson и сотр., J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6296 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Л. Д. БЕРГЕЛЬСОН*

# СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

## СООБЩЕНИЕ 5. СТЕРЕОХИМИЯ БРОМИРОВАНИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ

В предыдущих работах [1, 2] была изучена стереохимия бромирования монозамещенных ацетиленов $RC{\equiv}CH$ в различных условиях. Было показано, что пространственная направленность реакции зависит от ее механизма: в условиях ионной реакции присоединение происходит преимущественно по транс-схеме, тогда как при фотохимическом бромировании в неполярной среде образуются также и цис-дибромолефины, количество которых возрастает с объемом заместителя R. В настоящем сообщении описаны результаты, полученные при изучении стереохимии бромирования дизамещенных ацетиленов: толана, бутиндиола, его диацетата, 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 (тетраметилбутиндиола) и ацетилендикарбоновой кислоты.

В условиях фотохимического бромирования бутиндиол и тетраметилбутиндиол образовали описанные в литературе кристаллические дибромпроизводные с т. пл. 114° [3] и 150° [4], конфигурация которых до сих пор не была установлена. Изучение инфракрасных спектров (отсутствие полосы при 900 *см*$^{-1}$) показало, что эти бромиды представляют собой цис-изомеры. Кроме того, цис-конфигурация дибромпроизводного тетраметилбутиндиола с т. пл. 150° подтверждена его дегидратацией в 3,4-дибром-2,2,5,5-тетраметилдигидрофуран

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}=\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2 \rightarrow \text{3,4-дибром-2,2,5,5-тетраметилдигидрофуран (цикл: }CH_3, CH_3, Br, Br, O, CH_3, CH_3)$$

Фотохимическое бромирование тетраметилбутиндиола протекает менее стереоспецифично, чем бромирование бутиндиола, и сопровождается образованием ~22% ранее не описанного транс-дибромида с т. пл. 129—130°. Еще менее стереоспецифично проходит фотохимическое бромирование толана. При проведении реакции в гексане был выделен с выходом 69% транс-дибромстильбен с т. пл. 204—206° и небольшое количество цис-изомера (в виде молекулярного соединения с толаном, т. пл. 76—77°).

Для изучения пространственной направленности ионной реакции было исследовано бромирование бутиндиола и тетраметилбутиндиола в уксусной кислоте в темноте, т. е. в условиях, которые в случае пропаргиловых спиртов приводили преимущественно к транс-дибромидам. Оказалось, однако, что ацетиленовые гликоли в этих условиях не дают дибромидов, так как реакция бромирования подавляется участием ани-

онов растворителя. Так, бутиндиол при бромировании в уксусной кислоте дает в качестве главного продукта реакции вещество, которому на основании данных химического и спектрального анализа следует приписать строение 4-бромтетрагидрофуранона-3

$$HOCH_2C \equiv CCH_2OH \xrightarrow[CH_3COOH]{Br_2}$$ (4-бромтетрагидрофуранон-3: O, Br, O)

Из тетраметилбутиндиола получают в этих условиях смесь маслянистых продуктов, быстро темнеющую на воздухе с отщеплением бромистого водорода.

В отличие от ацетиленовых гликолей ацетилендикарбоновая кислота при бромировании в уксуснокислой среде не реагирует с анионами растворителя и дает смесь дибромфумаровой и диброммалеиновой кислот, состоящую не менее чем на 75% из транс-изомера. В присутствии 2 *М* бромистого лития реакция становится стереоспецифичной и приводит к чистой дибромфумаровой кислоте. Мы нашли, что дибромфумаровая кислота и транс-дибромид тетраметилбутиндиола образуются с удовлетворительным выходом при бромировании ацетилендикарбоновой кислоты и тетраметилбутиндиола в диметилформамиде. Будучи более полярным, чем уксусная кислота, диметилформамид в то же время не дает анионов, мешающих при реакции бромирования. В случае тетраметилбутиндиола и ацетилендикарбоновой кислоты полярность растворителя достаточно велика, чтобы подавить, по-видимому, полностью гомолитическую реакцию бромирования. Реакция становится стереоспецифичной и цис-дибромиды при этом практически не образуются.

В отличие от указанных ацетиленов, бутиндиол бромируется в диметилформамиде, образуя цис-дибромид наряду с жидким продуктом, возможно содержащем транс-форму. Добавки больших количеств бромистого лития не меняют стерической направленности реакции, хотя количество жидкого продукта в этом случае становится больше.

Таблица

**Стерическая направленность бромирования дизамещенных ацетиленов**

| Ацетиленовое соединение | Условия бромирования | Выход стереоизомерных дибромидов в % | |
|---|---|---|---|
| | | цис | транс |
| Бутиндиол | В $CCl_4$ при освещении* | 84 | |
| | В метаноле в темноте | 67 | |
| | В диметилформамиде в темноте | 51 | |
| | В диметилформамиде в темноте в присутствии LiBr | 48 | |
| Диацетат бутиндиола | В гексане при освещении* | 78 | |
| Ацетилендикарбоновая кислота | В эфире при освещении | 82 | |
| | В метаноле в темноте | 12 | 44 |
| | В диметилформамиде в темноте | | 70 |
| Тетраметилбутиндиол | В $CCl_4$ при освещении* | 78 | 16 |
| | В диметилформамиде в темноте | | 78 |
| Толан | В гексане при освещении* | | 69 |
| | В эфире в темноте | | 81 |

* Освещение ртутно-кварцевой лампой.

Учитывая данные об изомеризации монозамещенных транс-дибромэтиленов в цис-дибромиды в условиях фотохимической реакции [1, 2], можно было предположить, что и в случае дизамещенных ацетиленов первичными продуктами фотохимической реакции являются транс-дибромиды. Однако предпринятые нами попытки изомеризовать транс-тетраметилбутиндиол и дибромфумаровую кислоту при непродолжительном освещении при комнатной температуре в присутствии следов брома дали отрицательные результаты. Таким образом, эти дизамещенные транс-дибромолефины в условиях фотохимического бромирования не переходят в цис-изомеры. Этим подтверждается сделанный в предыдущей работе [2] вывод, согласно которому цис-дибромиды могут образоваться при фотохимическом бромировании ацетиленов в результате «истинного» цис-присоединения брома.

Как видно из таблицы, в ряду дизамещенных ацетиленов RC=CR тенденция к образованию цис-бромидов в условиях фотохимической реакции падает с увеличением объема заместителя R. Такое влияние заместителя на стерическую направленность фотохимической реакции можно объяснить, если принять, что последняя носит характер цепного процесса

$$RC \equiv CR + Br\cdot \longrightarrow \begin{cases} (I)\quad \cdot C(R)=C(Br)R \xrightarrow{Br_2} (R)(Br)C=C(Br)(R) + Br\cdot \\ (II)\quad \cdot C(R)=C(R)Br \xrightarrow{Br_2} (R)(Br)C=C(R)(Br) + Br\cdot \end{cases}$$

Стереохимия этого процесса определяется в основном термодинамической устойчивостью радикалов (I) и (II), зависящей в свою очередь от относительного взаимного отталкивания двух заместителей R(R↔R), с одной стороны, и атома брома и заместителя R(R↔Br) — с другой. Когда R↔Br>R↔R, радикал (II) может оказаться более устойчивым, чем радикал (I), и общим результатом реакции будет цис-присоединение. Если же взаимное отталкивание двух R превышает отталкивание R↔Br (например, когда заместители R занимают большой объем), преобладает транс-присоединеине. В соответствии с этим заместители можно расположить в следующий ряд, в котором усиливается тенденция дизамещенных ацетиленов к транс-присоединению брома

$$CH_2OH < COOH < (CH_3)_2C(OH) < C_6H_5 < (CH_3)_3C\ *$$

тенденция к транс-присоединению →

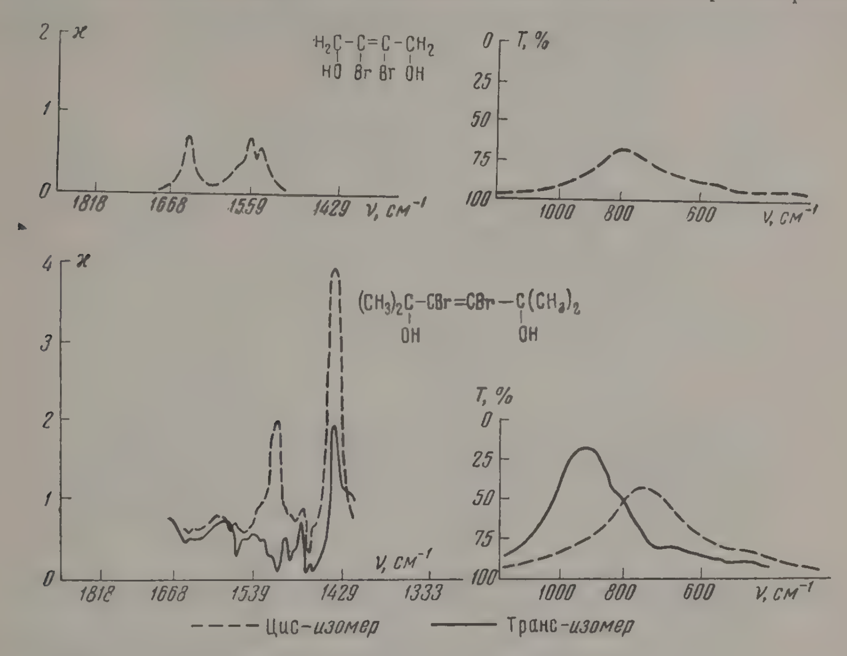
Таким образом, объем заместителя оказывает на стерическую направленность фотохимического бромирования дизамещенных ацетиленов специфическое влияние, противоположное тому, которое наблюдалось в ряду монозамещенных ацетиленов [1, 2].

---

* Бромирование бис-(трет.бутил) ацетилена в сероуглероде приводит только к транс-дибромиду [5].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромирование проводилось в условиях, описанных в одном из предыдущих сообщений [1]. В случае бутиндиола и ацетилендикарбоновой кислоты, бромиды которых легко растворимы в воде, реакционную смесь не промывали водой и раствором тиосульфата, а растворитель и




Фиг. 1. Инфракрасные спектры цис-2, 3-дибромбутен-2-диола-1,4 и цис- и транс-3,4-дибром-2,5-диметилгексен-3-диолов-2,5

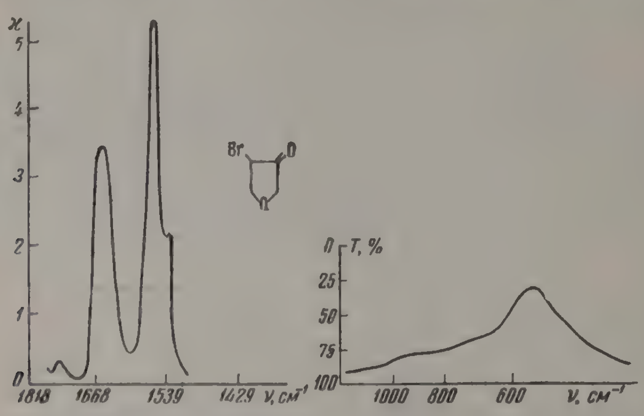
небольшой избыток брома отгоняли в вакууме при 25—30°. Спектры тетраметилдибромбутендиолов снимались в хлороформе, спектр дибромбутендиола — в диоксане. Как и в случае монозамещенных дибромэтиленов в спектрах дизамещенных транс-дибромидов имеются интенсивные полосы при 900 *см*$^{-1}$, отсутствующие в спектрах цис-изомеров. В спектрах цис-дибромидов имеется интенсивная полоса поглощения в области 1600 *см*$^{-1}$ и полосы разной интенсивности при 700 *см*$^{-1}$, отсутствующие в спектрах транс-дибромолефинов * (фиг. 1).

**Бромирование бутиндиола.** В четыреххлористом углероде. К нагретому до 55° раствору 10 *г* бутиндиола (т. пл. 68°) в 900 *мл* сухого четыреххлористого углерода добавляют при перемешивании и освещении по каплям раствор 19,5 *г* брома в 30 *мл* четыреххлористого углерода. По охлаждении раствора выпадают кристаллы, которые отсасывают. Двукратной перекристаллизацией из смеси бензола со спиртом (4 : 1) выделяют 18,5 *г* цис-дибромбутендиола, т. пл. 115—117°. Из маточного раствора после отгонки растворителя выделяют еще 6,3 *г* цис-дибромбутендиола с т. пл. 114,5—116° [3]. Общий выход цис-дибромбутендиола составляет 66,8%. После упаривания маточных растворов остается масло слабо-желтого цвета с $n_D^{22}$ 1,5110, которое, по-видимому, состоит в основном из 3,4-дибромдигидрофурана. Найдено: Br 69,68; 69,80%. $C_4H_4OBr_2$. Вычислено: Br 70,17%. При стоянии на воздухе масло темнеет, при перегонке в вакууме разлагается.

---

* Спектры сняты и обработаны Б. В. Лопатиным.

В уксусной кислоте. 30 *г* бутиндиола бромируют в 95%-ной уксусной кислоте (2 часа). Уксусную кислоту и непрореагировавший бром отгоняют в вакууме водоструйного насоса при 30—35°. Остаток состоит из кристаллов (58 *г*) и быстро темнеющей жидкости. После трехкратной перекристаллизации из смеси спирта и гексана (3 : 1) получают 43 *г* (выход 70,5%) вещества с т. пл. 59,5—61°, которому на основании данных анализа можно приписать строение 4-бромтетрагидрофуранона-3. Найдено: С 28,63; 28,67; Н 2,92; 2,97; Br 48,70; 48,71%.



Фиг. 2. Инфракрасный спектр 4-бромтетрагидрофуранона-3

$C_4H_5O_2Br$. Вычислено: С 29,11; Н 3,05; Br 48,44%. Мол вес. 163; вычислен мол. вес 165.

Вещество не дает кристаллического 2,4-динитрофенилгидразона. В инфракрасном спектре имеется характерная полоса поглощения карбонильной группы в области 1700 *см*$^{-1}$, очень интенсивная полоса при 1500 *см*$^{-1}$ и полоса поглощения при 600 *см*$^{-1}$, характерная для группы С—О—С (фиг. 2).

В диметилформамиде. К раствору 10 *г* бутиндиола в 30 *мл* диметилформамида добавляют, в темноте, по каплям раствор 19,5 *г* брома в 30 *мл* диметилформамида. Через 2 часа, когда раствор почти обесцветился, растворитель отгоняют при 1 *мм*. Добавляют воду, выпавшие кристаллы (т. пл. 96—98°) перекристаллизовывают из эфира. Получают 15,3 *г* цис-дибромбутендиола (выход 51%) с т. пл. 114—116°. При упаривании водного маточного раствора в вакууме остается сиропообразное вещество, разлагающееся при перегонке. При бромировании 10 *г* бутиндиола в тех же условиях, но в присутствии 2 *М* бромистого лития, получают 12,9 *г* цис-дибромбутендиола.

**Бромирование диацетата бутиндиола.** 17 *г* (0,1 *М*) диацетата бутиндиола бромируют в стандартных условиях [1] при освещении в 700 *мл* гексана. Светло-желтый жидкий продукт реакции (29,2 *г*), полученный после отгонки гексана в вакууме, при стоянии кристаллизуется. Перекристаллизацией из смеси бензола с гексаном (3 : 1) получают диацетат цис-2,3-дибромбутен-2-диола-1,4, выход 26,1 *г* (78%) с т. пл. 62—63°. Найдено: С 29,02; 29,18; Н 2,93; 2,90; Br 48,36; 48,28%. $C_8H_{10}O_4Br_2$. Вычислено: С 29,12; Н 3,05; Br 48,44%.

**Ацетилирование цис-2,3-дибромбутен-2-диола-1,4.** К 11 *г* цис-2,3-дибромбутен-2-диола-1,4 добавляют порциями 24 *г* уксусного ангидрида, содержащего 0,1 *г* *p*-толуолсульфокислоты. Смесь нагревают 1 час при 50° и оставляют на ночь при комнатной температуре, добавляют 75 *мл* воды, нагревают 1,5 часа на водяной бане, масло отделяют, водный слой экстрагируют эфиром. Объединенный эфирный раствор промыва-

ют раствором соды, водой и сушат сернокислым магнием. После отгонки эфира и перекристаллизации из смеси бензола с гексаном (1 : 3) получают 12,2 *г* диацетата с т. пл. 62°. Смешанная проба с диацетатом, полученным бромированием 1,4-диацетоксибутина, плавится без депрессии.

**Бромирование тетраметилбутиндиола.** В четыреххлористом углероде. 15,7 *г* тетраметилбутиндиола бромируют при освещении в 600 *мл* четыреххлористого углерода. При стоянии раствора в холодильнике выпадают кристаллы транс-дибромида (5,8 *г*, выход 19%), которые после перекристаллизации из эфира плавятся при 129—130° (см. ниже). После обычной обработки и упаривания фильтрата в небольшом вакууме до объема 100 *мл* из него выпадают кристаллы цис-3,4-дибром-2,5-диметилгексен-3-диола-2,5 (22,6 *г*, выход 78%), т. пл. 149—150° (из бензола). Найдено: C 32,11; 32,01; H 4,65; 4,56; Br 53,08; 52,81%. $C_8H_{14}O_2Br_2$. Вычислено: C 31,81; H 4,64; Br 52,93%. Маточный раствор упаривают перегонкой остатка в вакууме, выделяют вещество с т. кип. 84,0—86,6° (10 *мм*), из которого при стоянии в холодильнике выпадают кристаллы. После трехкратной перекристаллизации из спирта получают 4,8 *г* 3,4-дибром-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидрофурана с т. пл. 49,3—49,5° [4].

В диметилформамиде. К раствору 7 *г* тетраметилбутиндиола в 30 *мл* диметилформамида добавляют при 50° раствор 8 *г* брома в диметилформамиде. Смесь выдерживают 20 час. при 50°, разбавляют водой и экстрагируют эфиром (4×100 *мл*). После обычной обработки и сушки сернокислым магнием экстракт упаривают в вакууме до объема 150 *мл*. При этом выпадает транс-3,4-дибром-2,5-диметилгексен-3-диол-2,5, выход 11,7 *г* (78%), который после двукратной перекристаллизации из эфира плавится при 129—130°. Найдено: C 32,11; 32,01; H 4,65; 4,56; Br 53,08; 52,81%. $C_8H_{14}O_2Br_2$. Вычислено: C 31,81; H, 4,64; Br 52,93%. При комнатной температуре реакционная смесь не обесцвечивается полностью в течение 5 дней.

**Бромирование ацетилендикарбоновой кислоты.** В метаноле. К раствору 2,8 *г* ацетилендикарбоновой кислоты в 65 *мл* метанола добавляют при перемешивании раствор 8 *г* брома в 40 *мл* метанола. Бром добавляют в течение 1 часа, поддерживая температуру реакционной смеси при 0—5°. Смесь оставляют на 12 час. при комнатной температуре, метанол и непрореагировавший бром отгоняют в вакууме (80 *мм*). После пятикратной кристаллизации остатка из смеси бензола с эфиром (5 : 1) выделяют 4,8 *г* дибромфумаровой кислоты (выход 44%), т. пл. 231—232° (с разложением). Маточные растворы упаривают, жидкий остаток перегоняют при 0,9 *мм* и 130—135° (температура бани). Из жидкого дистиллата (5,95 *г*) выпадают кристаллы, которые отсасывают и перекристаллизовывают из смеси гексана с бензолом (1 : 2). После четырехкратной перекристаллизации получают 1,2 *г* диброммалеиновой кислоты с т. пл. 139—140° (в запаянном капилляре). Жидкая часть дистиллата (3,75 *г*) не кристаллизуется при стоянии в течение 2 месяцев.

В эфире. Раствор 2,8 *г* ацетилендикарбоновой кислоты и 8 *г* брома в эфире выдерживают 12 час. при комнатной температуре на свету. Смесь встряхивают с сухим тиосульфатом, эфир отгоняют, остаток фракционируют перекристаллизацией из смеси гексана с бензолом (1 : 2). Получают 8,9 *г* (82%) диброммалеиновой кислоты с т. пл. 133—139° и 0,9 *г* дибромфумаровой кислоты с т. пл. 228—234°.

**Бромирование толана.** В гексане при освещении: Дибромид, полученный после обычной обработки [1] из 9 *г* толана, экстрагируют горячим спиртом, в котором транс-изомер плохо растворим [6]. Остаток кристаллизуют из пропилового спирта. Получают 9,1 *г* транс-дибромстильбена с т. пл. 204—205° [5]. Из спиртового экстракта при охлажде-

нии выпадает еще 1,7 *г* транс-изомера (общий выход 69%), фильтрат упаривают и перекристаллизацией остатка из метилового спирта выделяют 2,7 *г* молекулярного соединения толана с цис-дибромстильбеном, т. пл. 77° [6].

В эфире в темноте. Из 9 *г* толана получают 9,8 *г* транс-дибромстильбена.

**Попытки изомеризации транс-дибромидов.** Опыты проводились в кварцевой посуде. Транс-3,4-дибром-2,5-диметилгексен-3-диол-2,5. Раствор 1 *г* дибромида с т. пл. 129—130° в 100 *мл* четыреххлористого углерода, содержащего 1 каплю брома, освещают 30 мин. при 20° ртутнокварцевой лампой ПРК-4. Заметно потемневшую смесь упаривают в вакууме. Получают 0,82 *г* исходного транс-дибромида с т. пл. 128—129,5°.

Дибромфумаровая кислота. Раствор 1 *г* дибромфумаровой кислоты в 50 *мл* эфира освещают ртутно-кварцевой лампой 1 час при 20°. После отгонки растворителя выделяют исходную дибромфумаровую кислоту с почти количественным выходом.

## ВЫВОДЫ

При фотохимическом присоединении брома в неполярных растворителях бутиндиол, его диацетат и тетраметилбутиндиол образуют преимущественно цис-дибромиды, тогда как толан дает, главным образом, продукт транс-присоединения. В этих условиях склонность дизамещенных ацетиленов к цис-присоединению брома падает с объемом заместителя.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.X.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 887.
2. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 896.
3. A. Valette, Ann. Chimie **3** [12], 644 (1948).
4. А. А. Круглов, Ж. общ. химии **6**, 925 (1936).
5. G. F. Hennion, T. F. Bannigan, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1202 (1946).
6. E. Bergmann, J. Chem. Soc. **1936**, 402.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Л. Д. БЕРГЕЛЬСОН и Л. П. БАДЕНКОВА*

# СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

## СООБЩЕНИЕ 6. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ БРОМИРОВАНИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ И ОЛЕФИНОВ

Продолжая систематическое исследование стереохимии бромирования ацетиленов [1, 2], мы сравнили между собой направленность бромирования дизамещенных ацетиленов и их этиленовых аналогов в условиях ионной и радикальной реакций. В то время как транс-присоединение брома к олефинам в условиях ионной реакции — в полярных растворителях без освещения — можно считать вполне установленным фактом [3], стереохимия фотохимического присоединения брома к двойной связи систематически не изучалась. Поэтому мы в первую очередь обратились к исследованию фотохимического присоединения брома к олефинам. Поскольку в условиях фотохимического бромирования многие алифатические олефины переходят в геометрические изомеры, в качестве первого объекта был избран циклогексен. Кроме того, оказалось возможным изучить стереохимию реакции на примере цис- и транс-форм бутен-2-диола-1,4, 1,4-диацетоксибутена-2 и 2,5-диметилгексен-3-диола-2,5 (тетраметилбутендиола), которые, как показали предварительные опыты, изомеризуются в условиях фотохимического бромирования лишь в незначительной степени.

Во всех случаях главным продуктом фотохимической реакции оказался продукт транс-присоединения. Так, при фотохимическом бромировании циклогексена в гексане с выходом ~90% был выделен транс-

Таблица 1

**Относительные скорости реакции диастереоизомерных дибромидов с йодистым калием**

| Исходный олефин | Константы дибромида | Количество дибромида, прореагировавшего с KJ в метаноле при 60° за 40 час. в %* |
|---|---|---|
| Цис-бутен-2-диол-1,4 | Т. пл. 86—87° | 14 (1 : 1,5) |
| Транс-бутен-2-диол-1,4 | Т. пл. 132—134° | 22 |
| Цис-1,4-диацетоксибутен-2 | $n_D^{20}$ 1,5009** | 8 (1 : 2,6) |
| Транс-1,4-диацетоксибутен-2 | Т. пл. 84—86° | 21 |
| Цис-тетраметилбутендиол | $n_D^{20}$ 1,5212** | 3,5 (1 : 3,3) |
| Транс-тетраметилбутендиол | Т. пл. 82—83 | 12 |

* В скобках указаны соотношения количеств прореагировавших *dl*- и мезодибромидов (количество прореагировавшего *dl*-дибромида принято за единицу).

** В чистом виде не выделен.

-1,2-дибромциклогексан, конфигурация которого подтверждена константами и изучением спектра комбинационного рассеяния. При фотохимическом бромировании стереоизомерных этиленовых гликолей всегда образовался преимущественно только один из двух возможных диастереоизомерных дибромидов. Конфигурация последних была установлена путем изучения скорости их реакции с йодистым калием, так как известно, что мезодибромиды реагируют с йодистым калием быстрее, чем *dl*-изомеры [4].

Результаты сравнительного изучения скоростей реакции йодистого калия с диастереоизомерными дибромидами, полученными в условиях фотохимического бромирования, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, цис-этилены образовывали при фотохимическом бромировании в основном *dl*-дибромиды, а транс-этилены — мезоизомеры.

цис $\xrightarrow{Br_2}$ dl

транс $\xrightarrow{Br_2}$ мезо

Такая стерическая избирательность бромирования сама по себе исключает возможность сколько-нибудь значительной изомеризации как исходных олефинов, так и *dl*- и мезодибромидов в условиях реакции. В случае стереоизомерных 2,3-дибромбутандиолов-1,4 отсутствие изомеризации подтверждено специальным опытом.

На примере стереоизомерных 1,4-диацетоксибутенов мы убедились в том, что стерическая направленность бромирования в данном случае не зависит от освещения и полярности растворителя. Как в условиях фотохимической реакции, так и при бромировании в уксуснокислом растворе в темноте из транс-1,4-диацетоксибутена образовался главным образом кристаллический мезодибромид с т. пл. 84—86°, а из цис-диацетоксибутена — жидкий *dl*-изомер, содержавший немного мезо-формы. Поскольку жидкий дибромид заведомой *dl*-конфигурации, полученный ацетилированием *dl*-2,3-дибромбутандиола-1,4, при стоянии и при перегонке частично переходит в кристаллический изомер, последний, по-видимому, образуется при бромировании цис-диацетоксибутена не в результате цис-присоединения брома, а путем изомеризации *dl*-дибромида — нормального продукта транс-присоединения *.

Таким образом показано, что фотохимическое бромирование исследованных нами олефинов представляет собой транс-присоединение и по своей пространственной направленности не отличается от ионной реакции присоединения брома к двойной связи. Вместе с тем установлено, что олефины ведут себя в данном случае отлично от аналогично построенных ацетиленов, образующих в условиях фотохимической реакции преимущественно цис-дибромиды [2].

Различная стерическая направленность фотохимического бромирования ацетиленов и олефинов может быть вызвана тем, что реакция протекает по разным механизмам. В случае ацетиленов бромирование в неполярных растворителях является гомолитической реакцией не только при освещении, но и в темноте. Радикальный характер бромирования 1,4-диацетоксибутина в толуоле подтверждается тем, что небольшие добавки этого ацетиленового соединения направляют реакцию бромирования почти целиком в сторону образования бромистого бензи-

---

* Меньшая устойчивость *dl*-2,3-дибром-1,4-диацетоксибутана по сравнению с соответствующим диолом, не переходящим в мезо-форму при освещении, объясняется относительно большим взаимным отталкиванием атома брома и соседней ацетоксигруппы даже в наиболее устойчивых конформациях *dl*-изомера.

ла, тогда как в отсутствие добавок образуется в основном смесь *o*- и *p*-бромтолуолов. Мы установили, что в тех же условиях бромирование 1,4-диацетоксибутена не инициирует реакцию бромирования толуола в боковой цепи. Эти данные показывают, что в одних и тех же условиях ацетиленовое соединение может бромироваться по гомолитическому механизму, тогда как бромирование соответствующего этиленового производного протекает по ионному типу.

Причину этого явления следует искать в неодинаковом характере π-электронов этиленовой и ацетиленовой связи. Спектральные данные указывают на значительно большую поляризуемость π-электронов двойной связи по сравнению с π-электронами ацетиленов [5]. Можно предположить, что по этой причине олефины в возбужденном состоянии способны индуцировать ионизацию молекул брома в неполярном растворителе. Появляющиеся при этом катионы брома присоединяются к двойной связи по обычному бромониевому механизму (через π-комплекс).

$$\begin{array}{c}\vee\\ C^{-\delta}\\ \|\\ C_{+\delta}\\ \wedge\end{array}\ \begin{array}{c}Br^{+\delta}\\ |\\ Br_{-\delta}\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}\vee\\ C\cdot\\ |\\ C\cdot\\ \wedge\end{array}\cdot\cdot Br^{\cdot} + Br^{-}$$

Ацетилены, вообще не склонные к образованию бромониевых π-комплексов [6], реагируют при фотохимическом возбуждении с атомами брома по цепному механизму, стереохимия которого определяется в основном строением ацетиленового соединения [1, 2]

$$RC\equiv CR' + Br\cdot \nearrow \dot{C}(R)=C(Br)(R') \xrightarrow{Br_2} (R)(Br)C=C(Br)(R') + Br^{\cdot}$$

$$RC\equiv CR' + Br\cdot \searrow \dot{C}(R)=C(R')(Br) \xrightarrow{Br_2} (R)(Br)C=C(R')(Br) + Br\cdot$$

От строения ацетиленового соединения зависит, конечно, не только стерическая направленность, но и сам механизм бромирования. Эта зависимость сказывается довольно отчетливо при сравнении бромирования бутиндиола и тетраметилбутиндиола в диметилформамиде (табл 2).

Бромирование тетраметилбутиндиола в диметилформамиде представляет собой гетеролитическую реакцию. Это подтверждается не только стерической направленностью реакции, но и тем фактом, что бромирование тетраметилбутиндиола в диметилформамиде идет во много раз медленнее, чем в четыреххлористом углероде, так как известно, что гетеролитическое бромирование ацетиленов протекает медленно по сравнению с радикальной реакцией [7]. Бутиндиол бромируется в диметилформамиде, примерно с той же скоростью, что и в четыреххлористом углероде, причем главным продуктом в обоих случаях является цис-дибромид.

Причина образования цис-дибромида при бромировании бутиндиола в диметилформамиде остается невыясненной. Не имея чистого транс-дибромбутендиола, мы не могли изучить его устойчивость. Поэтому не исключено, что цис-дибромид образовался в результате изомеризации транс-формы. Однако относительно небольшое изменение

Таблица 2

**Относительные скорости бромирования ацетиленовых и этиленовых гликолей в 0,05 *М* растворе при 25°***

| Исходное соединение | Относительные скорости реакции | | |
|---|---|---|---|
| | в $CCl_4$ | в диметилформамиде | |
| | | в отсутствие LiBr | в присутствии LiBr |
| Транс-бутендиол | 0,8 (транс) | 1,3 (транс) | 1 (транс) |
| Бутиндиол | 3,5 (цис) | 3 (цис) | 1 (цис) |
| Тетраметилбутиндиол | 60 (цис) | 1,6 (транс) | 1 (транс) |

* В скобках указано преобладающее направление реакции бромирования. Для каждого гликоля скорость реакции в диметилформамиде в присутствии бромистого лития принималась за единицу

скорости бромирования бутиндиола при переходе от неполярного к полярному растворителю указывает на то, что причина образования цис-дибромида в обоих случаях одна и та же, т. е., что реакция в диметилформамиде является в значительной степени гомолитической. В присутствии больших количеств бромистого лития реакция замедляется, возможно потому, что становится частично гетеролитической. Скорость бромирования бутендиола в диметилформамиде сравнима со скоростью его бромирования в четыреххлористом углероде и очень мало зависит от добавок бромистого лития. По-видимому, бромирование этиленового гликоля происходит во всех трех случаях по одному и тому же (гетеролитическому) механизму.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Бромирование циклогексена

В гексане. Бромирование проводилось при освещении ртутно-кварцевой лампой ПРК-4 при 20°. После обычной обработки [1] и разгонки с дефлегматором из 16,4 *г* циклогексена получено 41,3 *г* транс-дибромциклогексана (выход 92%) с т. кип. 100—102° (13 *мм*).

В ледяной уксусной кислоте в присутствии бромистого лития. При бромировании 16,4 *г* циклогексена в темноте при 20° получено 37,3 *г* транс-дибромциклогексана (выход 77%). Оба образца дибромциклогексана плавились при —7 — —5°. В литературе для транс-1,2-дибромциклогексана указана т. пл. —6° [8], для цис-изомера — т. пл. 9,7 - 10,5° [9]. Спектры комбинационного рассеяния обоих образцов идентичны*. Частота и интенсивность полос при 651 (сильн.), 685 (сл.) и 699 (сл.) $см^{-1}$ соответствуют литературным данным [10].

### Бромирование цис-бутендиола

Как показали предварительные опыты, при бромировании цис-бутендиола эквивалентным количеством брома к концу реакции наблюдается значительное выделение бромистого водорода, реакционная смесь темнеет и дибромид образуется лишь с небольшим выходом. Бо-

* Спектры сняты В. М. Медведевой.

лее удовлетворительный результат был получен при проведении реакции с избытком бутендиола. К смеси 25,8 *г* (0,30 *М*) цис-бутен-2-диола-1,4, содержащего не более 5% транс-изомера [11], и 100 *г* хлористого метилена добавляют по каплям при освещении и перемешивании при 0° 40 *г* (0,25 *М*) брома в 40 *мл* хлористого метилена. Растворитель отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают из большого количества бензола. Получают 44,3 *г* *dl*-2,3-дибромбутандиола-1,4 (выход 72%, считая на бром); т. пл. 86—87°. По литературным данным [12]: т. пл. 87°.

### Бромирование транс-бутендиола

Бромирование транс-бутендиола проводилось в вышеуказанных условиях, но с применением эквивалентных количеств реагентов. Из 10 *г* чистого транс-бутен-2-диола-1,4, не содержащего цис-изомера [11], получают после перекристаллизации из спирта 21,6 *г* мезо-2,3-дибромбутандиола-1,4 (выход 77%) с т. пл. 132—134°. По литературным данным [13]; т. пл. 133—134°. Транс-бутендиол бромируется заметно быстрее цис-изомера.

### Бромирование диацетатов цис- и транс-бутендиола

В уксусной кислоте. К раствору 2 *г* диацетата бутендиола (полученного ацетилированием цис-бутендиола-1,4, содержащего не более 5% транс-изомера [11]) в 40 *мл* ледяной уксусной кислоты добавляют небольшими порциями при нагревании 4,2 *г* бромгидрата пиридиндибромида [14]. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре; уксусную кислоту отгоняют в вакууме водоструйного насоса; к остатку добавляют эфир и воду. Эфирный слой отделяют, водный раствор экстрагируют несколько раз эфиром; объединенную эфирную вытяжку промывают насыщенными растворами бикарбоната натрия и тиосульфата натрия, водой, высушивают сернокислым магнием. После отгонки эфира остается масло, которое при стоянии (3 суток) частично кристаллизуется. Кристаллы (0,5 *г*), плавящиеся после промывания эфиром при 84—86°, не дают депрессии температуры плавления в смеси с образцом диацетата мезо-2,3-дибромбутандиола-1,4; полученным бромированием диацетата транс-бутен-2-диола-1,4 (см. ниже).

Масло (5 *г*, $n_D^{20}$ 1,5012) при перегонке [110—112° (0,01 *мм*)] дает продукт, частично кристаллизующийся при стоянии. Кристаллы плавятся при 84—86°. Жидкая часть имеет $n_D^{20}$ 1,5028; при стоянии из нее постепенно вновь выделяются кристаллы. Найдено: С 29,21; 29,11; Н 3,64; 3,63; Br 48,48; 48,10%. $C_8H_{12}O_4Br_2$. Вычислено: С 28,93; Н 3,64; Br 48,14%.

В условиях бромирования цис-изомера из 2 *г* чистого диацетата транс-бутендиола [15] получают 2,6 *г* диацетата мезо-2,3-дибромбутандиола-1,4; выход 66%; т. пл. 85—86° (из гептана). По литературным данным [13, 16]: т. пл. 86—87°. При бромировании свободным бромом в уксусной кислоте из 3,4 *г* транс-диацетата получают 1,65 *г* мезо-дибромида (выход 42%) и 2,71 *г* масла с пониженным содержанием брома.

Фотохимическое бромирование. 3,45 *г* диацетата транс-бутендиола в 25 *мл* четыреххлористого углерода бромируют при 20° в стандартных условиях фотохимической реакции [1]. После обычной обработки и отгонки растворителя получают 4,9 *г* мезо-дибромида (выход 76%) с т. пл. 85—86° (из гептана). В тех же условиях 3,45 *г* диацетата цис-бутендиола дали 5,6 *г* масла ($n_D^{20}$ 1,5008), из которого при стоянии выделялись кристаллы мезо-дибромида (0,93 *г*) с т. пл. 84—86°.

### Ацетилирование *dl*-2,3-дибромбутандиола-1,4

К смеси 2,2 *г* *dl*-2,3-дибромбутандиола-1,4 и 0,02 *г* *p*-толуолсульфокислоты добавляют небольшими порциями 2,32 *г* уксусного ангидрида, затем смесь нагревают 1 час при 50° и оставляют на ночь при комнатной температуре. На другой день нагревают еще 1 час при 50°, добавляют 15 *мл* воды, нагревают 30 мин. на водяной бане, масляный слой отделяют от водного раствора, который экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют с маслом, промывают насыщенным раствором соды, затем водой и сушат сернокислым магнием. После отгонки растворителя остается 2,57 *г* масла, из которого при стоянии выпадает немного мезодибромида с т. пл. 84—86°. Масло имеет $n_D^{20}$ 1,5009. Найдено: С 29,15; 29,02; Н 3,60; 3,66; Br 48,29; 48,46%. $C_8H_{12}O_4Br_2$. Вычислено: С 28,93; Н 3,64; Br 48,14%.

При перегонке 2 *г* масла в вакууме (0,02 *мм*) при 115—120° получают полукристаллический дистиллат, из которого выделяют 0,6 *г* кристаллического дибромида; т. пл. 85—86°.

### Бромирование транс-тетраметилбутендиола

К раствору 3 *г* транс-тетраметилбутендиола [11] в 80 *мл* хлористого метилена добавляют при освещении и охлаждении ледяной водой раствор 3,3 *г* брома в 15 *мл* хлористого метилена. После обычной обработки и перекристаллизации из четыреххлористого углерода выделяют 5,7 *г* мезо-3,4-дибром-2,5-диметилгександиола-2,5 с т. пл. 82—83°. Найдено: С 31,60; 31,54; Н 5,21; 5,40; Br 52,33; 52,62%. $C_8H_{16}O_2Br_2$. Вычислено: С 31,60; Н 5,30; Br 52,57%.

### Бромирование цис-тетраметилбутендиола

В указанных выше условиях из 3 *г* цис-тетраметилбутендиола [11] получают 6,1 *г* масла ($n_D^{20}$ 1,5212), темнеющего при стоянии на воздухе с отщеплением бромистого водорода. Найдено: С 31,72; 31,68; Н 5,35; 5,44; Br 51,81; 51,90%. $C_8H_{16}O_2Br_2$. Вычислено: С 31,60; Н 5,30, Br 52,57%.

### Влияние добавок 1,4-диацетоксибутина-2 и 1,4-диацетоксибутена-2 на бромирование толуола

Через толуол и бром перед опытом пропускают в течение 30 мин. ток азота. Реакцию проводят в темном помещении при красном свете.

К 6 *г* абсолютного толуола добавляют при 0° по каплям 1,8 *г* брома, причем наблюдается слабое выделение бромистого водорода. При добавлении 0,3 *г* 1,4-диацетоксибутина через короткое время начинается экзотермическая реакция с бурным выделением бромистого водорода. Температура смеси поднимается до 52°, несмотря на наружное охлаждение ледяной водой. Через 50 мин. смесь промывают водой, растворами тиосульфата и бикарбоната натрия, сушат хлористым кальцием и перегоняют. Получают 6,6 *г* бромистого бензила (выход 82%) с т. кип. 198—200° (752 *мм*).

При добавлении к смеси брома и толуола, приготовленной в вышеуказанных условиях, 0,3 *г* 1,4-диацетоксибутена-2 температура поднимается до 28°. Выделение бромистого водорода заметно усиливается, но бромирование заканчивается лишь через 3 часа, после чего в реакционном сосуде остается светло-желтая кристаллическая масса. Продукт растворяют в эфире, эфирный раствор промывают водой и раствором бикарбоната натрия, высушивают сернокислым магнием, эфир отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 10 *мл* абсолютного спирта и охлаждают до —35° сухим льдом в ацетоне. Выпавшие кристаллы быстро от-

сасывают. После вторичной перекристаллизации получают 5,2 *г* *p*-бромтолуола с т. пл. 26°. Из маточного раствора вымораживанием до —70° выделяют 1,7 *г* *o*-бромтолуола с т. пл. —28 — 30°. Остаток (1,3 *г*) содержит, судя по запаху, бромистый бензил.

## Кинетические опыты

Реакция диастереоизомерных дибромидов с йодистым калием. Смесь 10 *мл* 0,03 *M* раствора дибромида в метаноле и 10 *мл* 0,25 *M* раствора йодистого калия в метаноле выдерживают 40 час. в термостате при 60°. Затем реакционную смесь охлаждают ледяной водой, добавляют 5 *мл* 10%-ной соляной кислоты и определяют количество образовавшегося йода титрованием 0,015 *N* раствором тиосульфата натрия. Результаты (средние из двух параллельных опытов) приведены в табл. 1.

Реакция бромирования К 50 *мл* 0,1 *M* раствора бромируемого соединения в диметилфдормамиде быстро приливают 50 *мл* 0,1 *M* раствора брома в диметилформамиде. Во время смешения реагентов реакционную колбу периодически опускают в баню с холодильной смесью так, чтобы температура реакции поддерживалась при 25±3°. Затем смесь помещают в термостат при 25°, периодически отбирают пипеткой пробы по 1 *мл*. Реакцию останавливают, выливая отобранную пробу в 50 *мл* 0,1 *N* соляной кислоты, содержащей 1 *г* йодистого калия, и определяют количество выделившегося йода титрованием раствором тиосульфата натрия. При проведении бромирования в четыреххлористом углероде поступают аналогично, за исключением того, что реакцию останавливают выливанием пробы в 50 *мл* спирта, содержащих 5 *мл* концентрированной HCl и 1 *г* йодистого калия. Результаты (средние из двух параллельных опытов) приведены в табл. 2. Все опыты проводились в посуде из темного стекла в атмосфере азота. Перед реакцией через исходные растворы пропускали ток азота в течение 15 мин.

## ВЫВОДЫ

При фотохимическом бромировании в неполярных растворителях бутендиол, его диацетат и тетраметилбутендиол образуют продукты транс-присоединения, тогда как их ацетиленовые аналоги дают преимущественно цис-дибромиды. Различия в поведении ацетиленов и соответствующих им олефинов объясняются тем, что они в одинаковых условиях могут реагировать по разным механизмам. Так, в одних и тех же условиях 1,4-диацетоксибутин бромируется по цепному, а соответствующий олефин — по нецепному механизму.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Л. Д. Бергельсон, Ж. общ. химии **27**, 1540 (1957); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 887, 896.
2. Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1066.
3. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 145; G. W. Wheland, Advanced Organic Chemistry **1949**, стр. 290.
4. Л. Д. Бергельсон, Успехи химии, **27**, 817 (1958).
5. A. D. Walsh, Quart. Rev. **2**, 73 (1948).
6. H. Sinn, Angew. Chemie **69**, 754 (1957).
7. Е. А. Шилов и И. В. Смирнов-Замков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 32.
8. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2739 (1942).
9. L. Goering, P. I. Abell, B. E. Aycock, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3588 (1952).
10. L. Kojima, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1956 (1954).
11. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л. П. Баденкова и Б. В. Лопатин, Ж. общ. химии **28**, 1132 (1958).
12. W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **596**, 1 (1955).
13. M. Griner, Bull. Soc. chim. France **9**, 219 (1893).
14. L. F. Fieser, Experiments in Organic Chemistry, 3rd. Edition, Boston, 1955, стр. 65.
15. A. Valette, Ann. Chim. **12** [3], 644 (1948).
16. R. Raphael, J. Chem. Soc. **1952**, 401.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ*

# СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

## СООБЩЕНИЕ 49. СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ АНАЛОГОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ КОЛЬЦА В

Ранее [1, 2] нами было найдено, что при взаимодействии *p*-магнийброманизола с бициклическим метоксикетоном (I) и последующем разложении продукта гриньяровского синтеза (III) разбавленной соляной кислотой образуется диенон (IV), который при гидрировании и деметилировании дает трициклические стероидные аналоги (X) и (XIII). Последние проявили эстрогенную активность при испытаниях на мышах в дозах соответственно 4 и 3 *мг*.

Представляло интерес выяснить, применима ли вышеуказанная схема для получения 5-замещенных производных типа (XI) и (XIV), синтез которых дал бы возможность исследовать зависимость между эстрогенной активностью и строением в ряду стероидных аналогов, не содержащих кольца В, и позволил бы, путем замыкания кольца В при надлежащем характере заместителя в 5-м положении, перейти к тетрациклическим стероидным соединениям.

(I) R=H; (II) R=$CH_3$ —($p$-$BrMgC_6H_4OCH_3$)→ (III) R=H —(HCl, $H_2O$)→ (IV) R=H; (V) R=$CH_3$

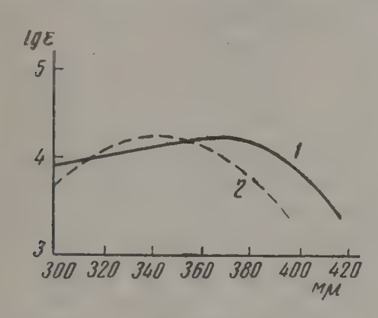
(IV), (V) —(S)→ (VI) R=H; (VII) R=$CH_3$

(IV), (V) —(Pd/$H_2$)→ (VIII) R=H, R'=$CH_3$; (IX) R=$CH_3$, R'=$CH_3$; (X) R=H, R'=H; (XI) R=$CH_3$, R'=H

—(Li, жидк. $NH_3$)→ (XII) R=$CH_3$, R'=$CH_3$; (XIII) R=H, R'=H; (XIV) R=$CH_3$, R'=H

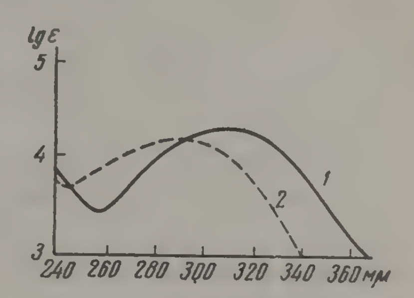
В качестве исходного вещества нами был взят описанный ранее [3] бициклический метоксикетон (II), который при реакции с *p*-магний-

броманизолом и последующем кислом гидролизе образовал 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил)-1,3,7-гексагидронафталин (V). Строение последнего было подтверждено ароматизацией при нагревании с серой в производное $\alpha$-тетралона (VII). Ультрафиолетовые спектры диенона (V) и тетралона (VII) оказались близкими к ультрафиолетовым спектрам соответствующих производных (IV) и (VI) [4] (фиг. 1 и 2), не содержащих метильной группы в 5-м положении. При гидрировании диенона (V) над палладием в спирте, как и в случае деметильного аналога (IV) [2], происходило избирательное восстановление диеновой системы с об-




Фиг. 1. Ультрафиолетовые спектры:

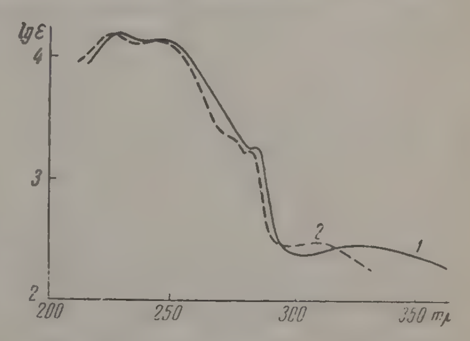
*1* — вещества (IV) $\lambda_{max}$ 368 (lg ε 4,20); *2* — вещества (V) $\lambda_{max}$341 (lg ε 4,197)




Фиг. 2. Ультрафиолетовые спектры:

*1* — вещества (VI) $\lambda_{max}$308 (lg ε 4,33); *2* — вещества (VII) $\lambda_{max}$288,5 (lg ε 4,158)

разованием 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX), расположение двойной связи в котором было доказано при помощи ультрафиолетового спектра самого кетона (IX), аналогичного спектру кетона (VIII) (фиг. 3), и 2,4-динитрофенилгидразона кетона (IX). При восстановлении диенона (V) литием в жидком аммиаке, в отличие от деметильного производного (IV) [2], образовался не трициклический непредельный кетон (IX), а продукт состава $C_{18}H_{22}O_4$. Восстановление непредельного кетона (IX) литием в жидком аммиаке, аналогично (VIII) [2], проходило нормально и приводило к 1-кето-5-метил-6-(метоксифенил)декалину (XII).




Фиг. 3. Ультрафиолетовые спектры:

*1* — вещества (IX) $\lambda_{max}$228 (lg ε 4,186); 245,5 (lg ε 4,144); 284 (lg ε 3,277); 331 (lg ε 2,465); *2* — веществб (VIII) $\lambda_{max}$ 227 (lg ε4,164); 244 (lg ε 4,143); 284 (lg ε 3,274); 311 (lg ε 2,502)

Деметилированием метоксикетонов (IX) и (XII) посредством хлористого алюминия в кипящем ксилоле получены соответствующие фенолы (XI) и (XIV), которые при действии диметилсульфата в щелочной среде обратно превращались в исходные метоксикетоны (IX) и (XII). На основании известного факта пространственной направленности восстановления непредельных кетонов и учитывая устойчивость кетонов (IX) и (XII) к действию алкоголята и хлористого алюминия, можно принять транс-расположение метильной и анизильных групп кетонов (IX) и (XII) и транс-сочленение циклов в декалиновой системе кетона (XII). Трициклические фенолы (XI) и (XIV) не проявили эстрогенного действия при испытаниях на мышах в дозах до 6 *мг*.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

**Взаимодействие *p*-магнийброманизола с метоксикетоном (II).** К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1,2 *г* магния, 12 *г* *p*-броманизола и 40 *мл* эфира, при охлаждении льдом и перемешивании, прибавлено 4 *г* метоксикетона (II) [3] в 40 *мл* эфира. После 12-часового стояния при комнатной температуре смесь обработана льдом, разбавленной соляной кислотой и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт разбавленной щелочью, соляной кослотой и водой. После удаления растворителя остаток подвергнут хроматографии на окиси алюминия. Бензолом элюировано 1,8 *г* (выход 33%) диенона (V) с т. пл. 76—77° (из изооктана). Найдено: С 80,49; 80,28; Н 7,62; 7,55%. $C_{18}H_{20}O_2$. Вычислено: С 80,56; Н 7,51%.

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 188—189° с разложением (из метанола); $\lambda_{max}$ 420 *mμ* (спирт). Найдено: N 12,83; 12,76%. $C_{24}H_{24}O_5N_4$. Вычислено: N 12,50%.

**Дегидрирование диенона (V).** Смесь 5 *г* диенона (V) и 1 *г* серы нагревали при 210—220° в течение 20 мин. После хроматографии на окиси алюминия (бензол) и обработки семикарбазидом выделено 3 *г* семикарбазона с т. пл. 244—245°, который при разложении соляной кислотой дал 1,5 *г* 5-метил-6-(*p*-метоксифенил) тетралона-1 (VII) с т. пл. 106—107° (из изооктана). Найдено: С 80,86; 80,96; Н 6,56; 6,62%, $C_{18}H_{18}O_2$. Вычислено: С 81,17; Н 6,81%.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 235—237°; $\lambda_{max}$ 391 *mμ* (спирт). Найдено: N 12,68; 12,80%. $C_{24}H_{22}O_5N_4$. Вычислено: N 12,53%.

**Восстановление диенона (V).** 1. 2,5 *г* диенона (V) гидрировали в 100 *мл* метанола в присутствии палладия на углекислом кальции. В течение 6 час. поглотилось 250 *мл* водорода (19°,746 *мм*). Катализатор был отфильтрован, и метанольный раствор охлажден смесью ацетона и твердой углекислоты. При этом выпало 0,8 *г* (выход 32%) 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX) с т. пл. 113—114° (из изооктана). Вещество не изменяется при 3-дневном стоянии или 6-часовом нагревании с избытком трет. бутилата калия в трет.бутаноле. Найдено: С 79,83; Н 8,07; 8,19%. $C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено: С 79,96; Н 8,20%.

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 244—245° (из метанола); $\lambda_{max}$ 388 mμ (спирт). Найдено: N 12,38; 12,51%. $C_{24}H_{26}O_5N_4$. Вычислено: N 12,44%.

2. К раствору 1,2 *г* лития в 250 *мл* жидкого аммиака добавили 1,7 *г* диенона (V) в смеси 25 *мл* диоксана и 25 *мл* эфира. Через 10 мин. избыток лития разложили хлористым аммонием и реакционную массу вылили в 500 *мл* воды. При этом выделилось 0,7 *г* вещества с т. пл. 183—184° (из метанола); $\lambda_{max}$ 243 и 227 mμ (спирт). Найдено: С 71,52; 71,64; Н 7,37; 7,44%. $C_{18}H_{22}O_4$. Вычислено: С 71,50; Н 7,33%.

**Восстановление 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX).** К раствору 0,3 *г* лития в 250 *мл* жидкого аммиака прибавили 0,6 *г* 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX) в смеси 15 *мл* диоксана и 15 *мл* эфира. Через 10 мин. избыток лития разложили хлористым аммонием и после удаления аммиака остаток обработали водой и экстрагировали эфиром. При этом получили 0,5 *г* масла, которое дало 0,4 *г* семикарбазона 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил) декалина с т. пл. 238—240° с разложением (после промывки горячим метанолом). Найдено: N 12,38; 12,44%. $C_{19}H_{27}O_2N_3$. Вычислено: N 12,75%.

При разложении 0,4 *г* указанного выше семикарбазона разбавленной соляной кислотой получено 0,1 *г* (выход 17%) 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил) декалина (XII) с т. пл. 117—118° (из изооктана). Найдено: С 78,92; 78,94; Н 8,90; 8,74%. $C_{18}H_{24}O_2$. Вычислено: С 79,30; Н 8,88%.

---

* При участии Л. Ф. Кудрявцевой.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 204—206° (из метанола). Найдено: N 12,55; 12,64%. $C_{24}H_{28}O_5N_4$. Вычислено: N 12,29%.

**Деметилирование 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX).** Смесь 0,7 *г* 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX) и 1,5 *г* хлористого алюминия в 10 *мл* ксилола кипятили с обратным холодильником в течение 7 мин. После охлаждения реакционную массу разложили льдом и разбавленной соляной кислотой. Из ксилольного слоя экстракцией разбавленным раствором едкого кали и последующим подкислением соляной кислотой выделили 0,45 г (выход 68%) 1-кето-5-метил-6-(*p*-оксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (XI) с т. пл. 185—187° (из водного метанола). Найдено: С 79,35; 79,47; Н 7,61; 7,69%. $C_{17}H_{20}O_2$. Вычислено: С 79,65; Н 7,86%.

При метилировании диметилсульфатом в щелочной среде, как описано ранее [2], 1-кето-5-метил-6-(*p*-оксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталин превращается в исходный метоксикетон (IX).

**Деметилирование 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил) декалина (XII).** Смесь 0,2 *г* 1-кето-5-метил-6-(*p*-метоксифенил)декалина (XII) и 0,4 *г* хлористого алюминия в 5 *мл* ксилола нагревали при температуре бани 140—145° в течение 7 мин. После охлаждения добавили 5 *мл* изооктана. При этом выпало 0,1 *г* (выход 53%) 1-кето-5-метил-6-(*p*-оксифенил)декалина (XIV) с т. пл. 182—184° (из водного метанола). Найдено: С 78,77; 78,89; Н 8,32; 8,41. $C_{17}H_{22}O_2$. Вычислено: С 79,03; Н 8,58%.

2,4-Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 193—194° с разложением. Найдено: N 12,31; 12,39%. $C_{23}H_{26}O_5N_4$. Вычислено: N 12,08%.

При метилировании диметилсульфатом в щелочной среде 1-кето-5-метил-6-(*p*-оксифенил) декалин (XIV) превращается в исходный метоксикетон (XII).

В заключение выражаем благодарность И. А. Ескину и М. П. Даниловой за испытания препаратов на эстрогенную активность, а также В. М. Медведевой за снятие ультрафиолетовых спектров.

## ВЫВОДЫ

Осуществлен синтез 1-кето-5-метил-6-(*p*-оксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (XI) и 1-кето-5-метил-6-(*p*-оксифенил) декалина (XIV) — структурных аналогов эстрона, которые не проявили эстрогенной активности в дозах до 6 *мг*.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 207.
2. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2156.
3. J. W. Ralls, W. C. Wildman, K. E. McCalel, A. L. Wilds, пат. США, 2674627, 1954; Chem. Abstrs. 1813 (1955).
4. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 569.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. МАМЕДАЛИЕВ, М. В. ШИШКИНА, Г. Н. АНИКИНА и А. Н. КИСЛИНСКИЙ*

# ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛЕНОВ НАД АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

## СООБЩЕНИЕ 1. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА В ТЕТРААЛКИЛБЕНЗОЛЬНЫЕ И ДИМЕТИЛНАФТАЛИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Каталитическое превращение циклогексена изучалось в работах ряда исследователей. Впервые изомеризацию циклогексена наблюдал Инуэ [1]. При 330° циклогексен над японской глиной в значительной степени превращался в метилциклопентены, которые затем в результате реакции перераспределения водорода гидрировались с образованием метилциклопентана. Более подробно эти реакции над различными катализаторами изучали Зелинский и Арбузов [2]. Так было установлено, что силикагель, окись алюминия, окись бериллия способствуют изомеризации шестичленного цикла в пятичленные в то время как окись хрома, двуокись циркония, трехокись ванадия, закись марганца и другие в различной степени вызывают лишь только дегидрогенизацию циклогексена до бензола. Позднее Платэ [3] показал, что при 450—500° циклогексен над катализатором, состоящим из окиси ванадия и окиси алюминия, претерпевает превращение в различных направлениях. В продуктах реакции были найдены метилциклопентены, бензол, циклогексан, метилциклопентан, высококипящие ароматические углеводороды и нафталин. По данным Фроста [4], при более низкой температуре (260°) над активированной глиной происходит изомеризация и полимерное превращение циклогексена. При этом образование бензола не наблюдается.

Блох и Томас [5] изучали превращение циклогексена в присутствии смешанно-окисного катализатора кремний-алюминий-торий. При 200—300° главным образом протекала реакция изомеризации. Повышение температуры до 400° способствовало перераспределению водорода. Содержание полимерных соединений в катализате колебалось от 20 до 40% на сырье; эти продукты, по утверждению авторов, состояли в значительной степени из ароматических углеводородов. Во фракции с т. кип. 240—300° было обнаружено присутствие 2,6- и 1,6-диметилнафталинов, а также некоторые количества высококипящих нафтеновых углеводородов. Аналогичное исследование было проведено Воджем с сотрудниками [6] над катализатором, состоящим из 86,2% окиси кремния, 9,4% — окиси циркония и 4,3% — окиси алюминия.

Юшкевич-Гавердовская, Лавровский и другие [7] подвергли каталитическому превращению циклогексен над синтетическими алюмосиликатами при 450° и давлении 30 *атм*. При этих условиях частичный крекинг циклогексена сопровождался образованием значительных количеств кокса и газа. Выход катализата составлял ~82%. Мономерная фракция катализата, наряду с метилциклопентенами и метилциклопентаном, содержала также продукты деструктивного превращения. Около 40% катализата состояло из высококипящих соединений, содержащих алкилароматические углеводороды, образующиеся, по мнению авторов, в результате алкилирования бензола, полученного при

дегидрогенизации циклогексена. Петров и Щекин [8] исследовали превращение циклогексена и 1-метилциклопентена-1 над алюмосиликатом при атмосферном давлении, температуре 250—316°.

В катализате наряду с продуктами изомерного превращения циклогексена содержались высококипящие полимерные соединения, которые, по утверждению авторов, состояли из ароматических (фенилметилциклопентана) и бициклических нафтеновых углеводородов (циклогексилметилциклопентана). В продуктах реакции содержание углеводородов нафталинового ряда не было обнаружено [9]. О дегидратации циклогексанола над алюмосиликатами и об изомерном превращении полученного при этом циклогексена сообщается также в работе Мусаева и Щекина [10].

В упомянутых работах более или менее подробному исследованию подвергалась мономерная фракция продуктов превращения циклогексена. Полученные в ходе этого процесса полимерные продукты не исследованы и не выяснен механизм реакций, приводящий к их образованию. В настоящей работе приводятся результаты исследований по изучению каталитического превращения циклогексена над алюмосиликатами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе циклогексанол выкипал в пределах 161—161,5°; $d_4^{25}$ 0,9454; $n_D^{25}$ 1,4640. Циклогексен, полученный дегидратацией циклогексанола над $Al_2O_3$, имел следующую характеристику: пределы кипения 82—82,2°; $d_4^{20}$ 0,8095; $n_D^{20}$ 1,4474; йодное число 308,9. При оптимальных условиях температуры 350°, объемной скорости 0,75 : 1 и атмосферном давлении были подвергнуты превращению циклогексанол и циклогексен. Опыты проводились в проточном реакторе в кипящем слое микросферического алюмосиликатного катализатора. Схема и описание этой установки были приведены в работе [11].

Основные показатели процесса и характеристика продуктов реакции приведены в табл. 1. Результаты исследования показали на отсутствие существенного различия в составе продуктов превращения циклогексанола и циклогексена. Общий выход мономерной и полимерной фракций на углеводородную часть катализата соответственно составляет 57—59% и 40—41%. Однако образующиеся в процессе переработки циклогексанола водяные пары несколько подавляли реакцию перераспределения водорода, что и обусловило сравнительно повышенную степень непредельности катализата. В процессе превращения циклогексанола и циклогексена газообразование практически не наблюдается.

Основная часть экспериментальной работы была проведена с циклогексанолом. Было изучено влияние температуры, скорости подачи сырья, давления и др. В области температур до 200° над алюмосиликатами происходила дегидратация циклогексанола без заметного превращения полученного при этом циклогексена. Дальнейшее повышение температуры направляло процесс в сторону изомеризации, полимеризации циклогексена и реакции перераспределения водорода. Было показано, что при 250° основным донором водорода являются отлагающиеся над катализатором коксообразные продукты превращения. При 350° в водородном балансе процесса важное значение приобретает реакция дегидрирования полимерных продуктов с образованием углеводородов бензольной и нафталиновой структуры. Применение давления (5—10 *атм*) несколько усиливает реакцию перераспределения водорода, что и приводит к увеличению выхода коксообразных продуктов превращения. Применение вакуума (остаточное давление 250—100 *мм* рт. ст.) значительно подавляет реакцию перераспределения водорода.

Таблица 1

**Характеристика продуктов превращения циклогексена**

| Характеристика продукта | Циклогексанол | | Циклогексен | |
|---|---|---|---|---|
| | выход фр. в вес. % | $n_D^{20}$ | выход фр. в вес. % | $n_D^{20}$ |
| **Фракционный состав** | | | | |
| Начало кипения в °C | 66,0 | | 44,5 | |
| Начало кипения 70 | 3,72 | 1,4041 | 4,64 | 1,4015 |
| 70—73 | 44,76 | 1,4109 | 44,42 | 1,4117 |
| 73—79 | 6,66 | 1,4158 | 3,29 | 1,4195 |
| 79—85 | 3,26 | 1,4266 | 2,83 | 1,4232 |
| 85—100 | 0,46 | 1,4301 | 1,91 | 1,4232 |
| 100—110 | 0,30 | 1,4320 | — | — |
| Выход фракции до 110° в вес. % | 59,16 | | 57,09 | |
| Остаток в вес. % | 40,0 | | 41,25 | |
| Потери в вес. % | 0,84 | | 1,66 | |
| **Показатель преломления** $n_D^{20}$ | 1,4609 | | 1,4558 | |
| Удельный вес $d_4^{20}$ | 0,8287 | | 0,8149 | |
| Йодное число | 40,0 | | 25,3 | |
| Молекулярный вес | 103,0 | | 104,6 | |
| Непредельные углеводороды в % | 16,1 | | 10,4 | |
| Сульфируемость в об. % | 43,2 | | 36,5 | |
| **Материальный баланс в вес. %** | | | | |
| Углеводороды | 77,1 | | 90,0 | |
| Вода | 17,4 | | — | |
| Кокс | 3,6 | | 4,5 | |
| Газ | — | | — | |
| Потери | 1,9 | | 5,5 | |
| **Фракция с т. кип. 70—73°** | | | | |
| Выход фракции в вес. % | 44,76 | | 44,42 | |
| $n_D^{20}$ | 1,4109 | | 1,4117 | |
| $d_4^{20}$ | 0,7480 | | 0,7496 | |
| Йодное число | 30,2 | | 13,2 | |
| **Остаток** (>110°) | | | | |
| Количество остатка в вес. % | 40,0 | | 41,25 | |
| $n_D^{20}$ | 1,5381 | | 1,5318 | |
| $d_4^{20}$ | 0,9334 | | 0,9231 | |
| Сульфируемость в об. % | 80,7 | | 79,1 | |
| Йодное число | 41,6 | | 31,2 | |
| Молекулярный вес | 147,0 | | 146,1 | |
| Неопределенные углеводороды в % | 24 | | 17,9 | |

Процесс каталитического превращения циклогексена, над алюмосиликатами характеризуется совместным протеканием реакций изомеризации, полимеризации и перераспределения водорода. Донорами водорода в этом процессе являются промежуточные соединения, приводящие к образованию кокса и углеводородов полимерной фракции. Изучение состава продуктов превращения циклогексена имеет важное научное и практическое значение. Эти исследования позволяют рассмотреть в ходе сложного процесса реакции перераспределения водорода и определить долю участия полимерных продуктов в водородном балансе процесса.

Катализаты опытов, полученные при оптимальных условиях, были разогнаны на мономерную и полимерную фракции, которые затем подвергались спектральному и химическому исследованиям.

**Мономерный продукт.** Мономерная фракция, основные показатели которой приведены в табл. 2 и 3, выкипает в пределах 46—110°. Содержание непредельных углеводородов в ней составляет 18%. Около 76% продукта составляет фракция, выкипающая при 70—73°. Основ-

ные фракции мономерного продукта были подвергнуты спектральному исследованию методом комбинационного рассеяния света. Полученные данные показали, что фракция с т. кип. 70—73° главным образом состоит из метилциклопентана (>90%), незначительных количеств 1-метилциклопентена-1, 4-метилциклопентена-1 и следов 2-метилциклопентена-1. Суммарное содержание непредельных углеводородов в этой

Таблица 2

**Характеристика мономерной фракции продукта каталитического превращения циклогексена (атмосферное давление, температура 350°, объемная скорость 0,75 : 1)**

| Характеристика продукта | Выход фракции в % вес. | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|
| Начало кипения в °С | 46 | |
| до 70 | 2,29 | 1,4082 |
| 70—73 | 75,86 | 1,4112 |
| 73—79 | 14,81 | 1,4254 |
| 79—85 | 1,05 | 1,4391 |
| 85—110 | 2,74 | 1,4292 |
| Конец кипения в °С | 110 | |
| Общий выход в вес. % | 96,75 | |
| Остаток | 1,71 | |
| Потери | 1,54 | |
| $d_4^{20}$ | 0,7553 | |
| $n_D^{20}$ | 1,4139 | |
| Йодное число | 56 | |
| Молекулярный вес | 82,8 | |
| Непределенные углеводороды в вес. % | 17,8 | |

фракции, определенное, исходя из значений йодных чисел составляет 8%. Во фракции с т. кип. 73—79% обнаружено присутствие метилциклопентана (20—25%), 1-метилциклопентена-1 (20—25%), 4-метилциклопентена-1 (15—20%), циклогексена (5—7%), циклогексана (20—25%) и следов 1-метилциклопентена-2. Суммарное количество непредельных соединений составляет 52%. Фракция с т. кип. 79—110% (выход ~4%) заметно не отличается от предыдущей фракции; йодное число ее 150,7, содержание непредельных ~50%. Таким образом, мономерная фракция состоит более чем на 90% из смеси метилциклопентана и метилциклопентенов; содержание циклогексана и циклогексена в ней составляет менее 10%.

Приведенные выше данные показывают, что в процессе каталитической переработки циклогексена над алюмосиликатами ~55% его изомеризуется в метилциклопентены, которые в процессе перераспределения водорода преимущественно превращаются в метилциклопентан.

**Полимерный продукт.** Как было уже отмечено, в процессе каталитической переработки циклогексена образуется ~40% полимерных продуктов. Выделенный из катализата полимерный продукт выкипает главным образом в пределах 190—300°; $d_4^{20}$ 0,9277; $n_D^{20}$ 1,5287; молекулярный вес 153,4; йодное число 37,4; сульфируемость 82,4%. Характеристика основных фракций полимерного продукта приведена в табл. 1. Общий выход продуктов, выкипающих до 190°, составляет лишь 6,3%. Эта фракция характеризуется сравнительно невысоким содержанием ароматических углеводородов (~36%).

Фракция с т. кип. 190—210° (выход 6,3%) содержит ~28% ароматических углеводородов. Количество непредельных соединений в ней состав-

ляет 14,4%. Фракция с т. кип. 210—220°, более чем на 95%, выкипает в пределах трех градусов (214—217°) и отличается сравнительно низким содержанием непредельных соединений (4,9%). Главной составной частью этой фракции являются углеводороды нафтенового основания. Количество ароматических соединений в ней составляет 36,5%. Нафтеновая часть фракции характеризуется следующими показателями: $d_4^{20}$ 0,8642; $n_D^{20}$ 1,4672; молекулярный вес 165,2; анилиновая точка 54°; элементарный анализ показал содержание в ней С 86,9%; Н 13,1%, что соответствует диметилдекалину (С 86,7%, Н 13,3%). Вычислено *MR* для диметилдекалина 53,0; найдено *MR* — 53,09. Этот продукт был подвергнут спектральному исследованию методом комбинационного рассеяния света. Спектры образца сравнивались со спектрами изомеров чистого декалина [12] и со списком характеристических частот декалиновых соединений [13]. Это сравнение показало, что спектр образца содержит все наиболее интенсивные характеристические линии соединений декалиновой структуры. Таким образом, исследованный продукт в основном состоит из углеводородов с декалиновой структурой молекул со значительным преобладанием в нем транс-изомеров (диметилдекалинов).

Таблица 3

**Характеристика основных фракций мономерного продукта**

| Фракции | Характеристика |
|---|---|
| **Фракция с т. кип. 70—73°** | |
| Выход фракции в вес. % | 75,86 |
| $n_D^{20}$ | 1,4112 |
| $d_4^{20}$ | 0,7491 |
| Йодное число | 24,6 |
| **Фракция с т. кип. 73—79°** | |
| Выход фр. в вес. % | 14,81 |
| $n_D^{20}$ | 1,4254 |
| $d_4^{20}$ | 0,7724 |
| Йодное число | 162,2 |
| **Фракция с т. кип. 79—110°** | |
| Выход фр. в вес. % | 3,79 |
| $n_D^{20}$ | 1,4319 |
| $d_4^{20}$ | 0,8027 |
| Йодное число | 150,7 |

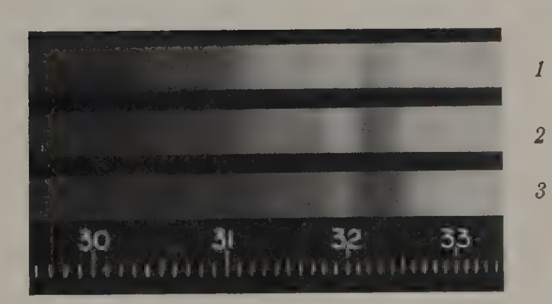
Фракция с т. кип. 220—225° по степени непредельности почти не отличается от предыдущей фракции. Содержание ароматических углеводородов в ней составляет 45%. Во фракциях, выкипающих в пределах 225—250°, наблюдается резкое качественное изменение продукта, что связано

Таблица 4

**Характеристика полимерной фракции (атмосферное давление, температура 350°, объемная скорость 0,75 : 1)**

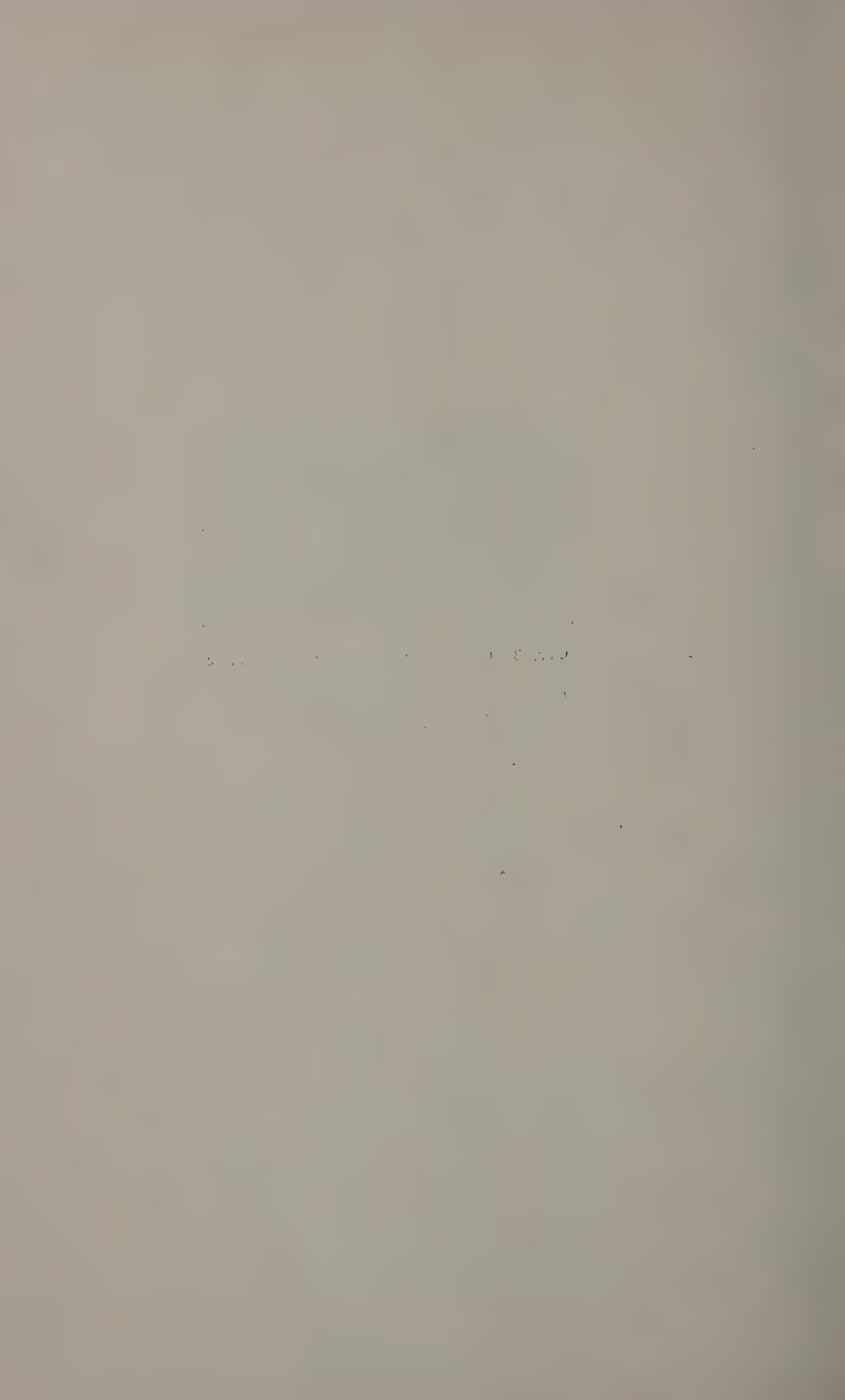
| Фракционный состав | Выход фракции в вес. % | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Йодное число | Молек. вес | Сульфируемость в об. % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| До 190 | 6,32 | 1,4557 | 0,8311 | 33,5 | 115,3 | 46 |
| 190—210 | 6,32 | 1,4782 | 0,8664 | 24,5 | 151,0 | 39,7 |
| 210—220 | 15,89 | 1,4841 | 0,8813 | 8,1 | 154,8 | 39,3 |
| 220—225 | 6,52 | 1,4943 | 0,8955 | 9,2 | 152,6 | 49,2 |
| 225—230 | 9,13 | 1,5071 | 0,9108 | 20,0 | 152,4 | 75,0 |
| 230—235 | 8,10 | 1,5198 | 0,9227 | 28,0 | 152,3 | 92,0 |
| 235—240 | 5,62 | 1,5259 | 0,9325 | 23,6 | 153,3 | 94,6 |
| 240—250 | 7,21 | 1,5363 | 0,9416 | 36.1 | 149,5 | 97,5 |
| 250—260 | 8.74 | 1,5763 | 0,9751 | 53,5 | 150,6 | 100 |
| 260—270 | 11,22 | 1,5968 | 0,9923 | 50,4 | 151,8 | 100 |
| 270—280 | 1,63 | 1,5955 | 0,9933 | 45,2 | 152,0 | 100 |
| 280—300 | 2,50 | 1,5775 | 6,9823 | 42,9 | 152,5 | 100 |

Начало кипения —78,5°С; конец отгона — 300°С; общий выход — 89,2%; остаток — 9,25% и потери — 1,55%.



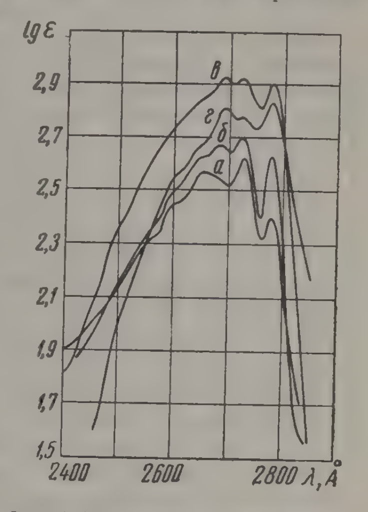

Фиг. 3. Спектры поглощения фракций с температурами кипения:

*1* — 240—250°; *2* — 250—260° и *3* — 260—270° С (по оси абсцисс — шкала длин волн спектрографа в $1 \cdot 10^{-6}$ *мм*)



со значительным увеличением содержания ароматических углеводородов (60—80%) и соответствующим снижением количества нафтеновых углеводородов.

Происходит последовательное увеличение $d_4^{20}$ и $n_D^{20}$ фракций. Количество непредельных углеводородов колеблется в пределах 12—21%. Средний молекулярный вес пятиградусных фракций составляет 150—152. Фракции, выкипающие выше 250°, по своему составу значительно отличаются от предыдущих фракций, что связано с высоким содержанием в них алкилнафталинов. Удельный вес и коэффициент рефракции фракций колеблются в пределах 0,972—0,993 и 1,576—1,597.

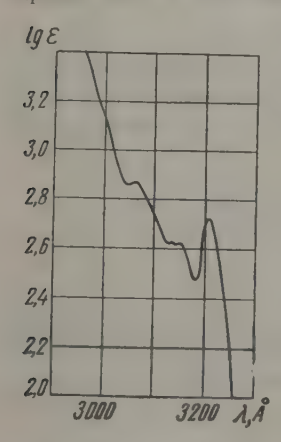



Фиг. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения алкилароматических фракций с температурами кипения:

*а* — 190—210°; *б* — 210—220°; *в* — 220—225°; *г* — 225—230°

Алкилароматические и алкилнафталиновые углеводороды, входящие в состав полимерного продукта превращения циклогексена, были изучены по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области. Спектры поглощения исследовались при помощи среднего кварцевого спектрографа и фотоэлектрического спектрофотометра. Фракции исследовались в растворах изооктана в концентрациях $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$ *М/л*. Основная характеристика узких фракций была приведена в табл. 4. На фиг. 1 приведены спектры поглощения фракций, выкипающих в пределах 190—240°.

Эти спектры имеют близкий характер, указывающий на то, что фракции состоят в основном из алкилбензолов [14—16]. Фракция с т. кип. 190—210° в качестве основных ароматических компонентов содержит тетраалкилзамещенные бензолы с положением заместителей 1, 2, 3, 5, и 1, 2, 3, 4 с незначительной примесью изомера 1, 2,4,5. Кроме того в ней было обнаружено присутствие мета- и пара-диалкилзамещенных бензолов. Аналогичным составом характеризуется фракция с т. кип. 210—220°. Во фракции с т. кип. 220—225° установлено наличие тех же компонентов, что и в предыдущей фракции. Фракция с т. кип. 230—235° преимущественно состоит из тетраалкилбензолов строения 1, 2, 4, 5. Кроме того, в ней содержится некоторое количество параизомеров диалкилбензолов с примесью других тетраалкилзамещенных бензолов. Аналогичным углеводородным составом характеризуются также фракции с т. кип. 225—230° и 235—240°, хотя в последней обнаружено присутствие следов нафталиновых углеводородов.




Фиг. 2. Ультрафиолетовый спектр поглощения фракций с т. кип. 260—270°

В спектрах последующих фракций с т. кип. 240—270° бензольная область уже целиком перекрывается интенсивной полосой нафталиновых углеводородов. В области 2900—3300 Å в спектрах всех фракций, содержащих нафталины, наблюдаются максимумы поглощения, представленные на фиг. 2. На фиг. 3 дается снимок спектров поглощения фракций с т. кип. 240—250°, 250—260° и 260—270°, подтверждающий, что природа нафталиновых углеводородов в этих фракциях одна и та же [17]. Принимая содержание на-

фталинов во фракции с т. кип. 260—270° за 100% *, был сделан расчет количества нафталинов во фракциях с т. кип. 240—250° и 250—260°.

Таким образом было установлено, что во фракции с т. кип. 240—250° содержится 13±1% нафталинов, а во фракции с т. кип. 250—260° — 49±1% нафталинов. Результаты этих исследований показали, что основным компонентом во фракциях, выкипающих в пределах 240—270°, является 1,2-диметилнафталин с небольшой примесью 2,6-диметилнафталина. Возможна также примесь 1,3-диметилнафталина. В остаточной фракции с температурой кипения выше 300° было обнаружено присутствие ди- и трехзамещенных нафталинов и незначительной примеси трициклических ароматических углеводородов.

Фракции с т. кип. 225—230° и 230—235° полимерного продукта, состоящие в основном из тетраалкилбензолов (согласно данным спектров в ультрафиолетовой области), были также исследованы методом комбинационного рассеяния света. Результаты этих анализов показали, что исследуемые фракции преимущественно состоят из смеси указанных выше тетраалкилбензолов (диметил-, диэтилбензолы). Кроме того, в этих продуктах было установлено присутствие небольшого количества углеводородов декалинового ряда. Фракция с т. кип. 260—270°, в основном представляющая собой смесь углеводородов нафталиновой структуры, была подвергнута исследованию пикратным методом [18]. При обработке исследуемой фракции пикриновой кислотой происходило обильное выпадание пикратов ярко-оранжевого цвета. При охлаждении продукт целиком превращался в твердую массу пикратов. Температура плавления полученного пикрата составляла 105,5°. Эти данные также подтверждают, что исследуемая фракция представляет собой смесь изомерных диметилнафталинов.

Полученные данные о составе мономерных и полимерных продуктов превращения циклогексена позволили высказать предположение о следующей наиболее вероятной схеме реакций каталитического преобразования циклогексена над алюмосиликатами. В формировании углеводородов мономерной фракции важное значение приобретает реакция изомерного превращения циклогексена в метилциклопентены:

$$\longrightarrow C_5H_7(CH_3)$$

Далее происходит гидрирование метилциклопентенов в метилциклопентан

$$\xrightarrow{H_2}$$

Частично исходный циклогексен гидрируется с образованием циклогексана

$$\xrightarrow{H_2}$$

Полимерная фракция, как было отмечено выше, представляет собой смесь алкилароматических, алкилнафталиновых и частично нафтеновых

* Значения lg ε для максимумов поглощения в спектре фракции с т. кип. 260—270° соответствуют значениям lg ε индивидуальных нафталиновых углеводородов.

углеводородов. Содержится в ней также некоторое количество непредельных соединений.

Формирование упомянутых углеводородных структур, очевидно происходит через стадии образования димера метилциклопентена или циклогексена по реакциям

которые затем изомеризуются в соответствующие углеводороды декалиновой или окталиновой структуры

Подобное изомерное превращение наблюдали Зелинский [19], Хюккель [20], позднее Платэ [21] и др. Надо полагать, что образование тетраалкилбензолов, например 1,2-диметил-3,4-диэтилбензола, происходит вследствие изомеризации, а затем и гидрогенолиза одного из колец диметилдекалина с последующей дегидрогенизацией полученного моноциклического углеводорода:

$+ 2H_2$

Содержащиеся в полимерном продукте диалкилбензолы образуются в результате аналогичного преобразования диметилдекалина или диметилокталина

$\xrightarrow{H_2}$ $+ 3H_2$

Фракция, выкипающая в пределах 260—280°, состоит, главным образом из смеси диметилнафталинов с преимущественным содержанием в ней 1,2-диметилнафталина, которые образуются вследствие дегидрирования диметилдекалина

$+ 5H_2$

Далее полученный 1,2-диметилнафталин частично изомеризуется с образованием других диметилнафталинов.

Представляется также вероятным, что превращение циклогексена в ароматические и нафталиновые углеводороды частично происходит через стадию образования, в качестве промежуточного продукта, гидрированного аналога бифенилена, который в условиях опыта над алюмосиликатами подвергается изомеризации, дегидрированию и гидрогенолизу с образованием в качестве конечных продуктов реакции упомянутых выше тетраалкилбензолов (преимущественно структуры 1, 2, 4, 5) и диметилнафталинов. Указанное направление реакций, однако, является предположительным и требует дальнейшего изучения. Содержащиеся в полимерных продуктах относительно небольшое количество непредельных соединений, очевидно, представляет собой несполна дегидрированные аналоги углеводородов декалиновой структуры и других алкилзамещенных цикленов, образующихся как промежуточные соединения в процессе превращения диметилдекалина в тетраалкилбензольные и диметилнафталиновые углеводороды. Продукты пиролиза термического и каталитического крекинга, как это было установлено [22—24], содержат заметные количества шести- и пятичленных цикленов. Полученные результаты исследования дают основания полагать, что в процессах термокаталитической переработки нефтепродуктов в образовании ароматических и нафталиновых углеводородов, наряду с другими реакциями ароматизации, важное значение приобретает установленное нами в настоящей работе превращение циклических непредельных соединений.

## ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс каталитического превращения циклогексена над алюмосиликатами.

2. При атмосферном давлении и температуре 300—350° ~60% циклогексена изомеризуется в метилциклопентены, которые затем в значительной части гидрируются в метилциклопентан. Около 40% циклогексена через стадию образования димера изомеризуется в углеводороды декалинового и окталинового рядов, последующая изомеризация, гидрогенолиз и дегидрогенизация которых завершается получением в качестве конечных продуктов реакции тетраалкилбензолов и диалкилнафталинов.

3. На примере изучения превращения циклогексена высказано предположение, что в процессах переработки нефтепродуктов над алюмосиликатами в образовании ароматических и нафталиновых углеводородов, наряду с другими реакциями ароматизации, важная роль принадлежит превращениям циклических непредельных соединений.

4. 50—55% расходуемого в процессе превращения циклогексена водорода приходится на долю полимерных соединений, преобразующихся в ходе процесса в ароматические и нафталиновые углеводороды, и 45% водорода приходится на долю коксообразующих продуктов уплотнения.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Ynoue, Bull. Chem. Soc., Japan 1, 219 (1926).
2. Н. Д. Зелинский и Ю. А. Арбузов, Докл. АН СССР 23, 793 (1939); 30, 717 (1941).
3. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1948.
4. А. В. Фрост, Труды по кинетике и катализу, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 200.
5. H. S. Bloch, C. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1589 (1944).
6. H. H. Voge, G. M. Good, B. S. Greensfelder, Industr. and Engng Chem. 38, 1033 (1946).
7. М. В. Юшкевич-Гавердовская, К. П. Лавровский, А. А. Михновская и др., Вестник МГУ, № 11, 141 (1948).
8. А. А. Петров и В. В. Щекин, Докл. АН СССР 79, 913 (1951).

9. В. В. Щекин, Кандидатская диссертация, Институт нефти АН СССР, М., 1948.
10. И. А. Мусаев и В. В. Щекин, Докл. АН СССР **74**, № 4 (1950).
11. Г. М. Мамедалиев и А. В. Топчиев, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 11 (1957).
12. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин и М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956.
13. H. Luther, E. Lell, Angew. Chem. **61**, 63 (1949).
14. M. S. Norris, N. Coggeshall, Analyt. Chem. **25**, 183 (1953).
15. А. В. Топчиев, Л. М. Розенберг, М. М. Кусаков и М. В. Шишкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1109.
16. М. М. Кусаков, С. С. Нифонтова, Е. С. Покровская, Л. М. Розенберг, А. В. Топчиев и М. В. Шишкина, Физический сборник, вып. 3 (8). Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I. Молекулярная спектроскопия, Львов, 1957, стр. 321.
17. А. В. Топчиев, М. М. Кусаков, С. С. Нифонтова, М. В. Шишкина и А. А. Сучкова, Химия и технология топлив и масел, № 9, 1 (1957).
18. Е. С. Покровская, Труды Института нефти, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 38.
19. Н. Д. Зелинский, И. Н. Тиц и Л. Фатеев, Ber. **59**, 2380 (1926).
20. W. Hückel и др., Liebigs Ann. Chem. **477**, 131 (1930).
21. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1948, стр. 151.
22. Г. М. Мамедалиев и Ф. Д. Рзаева, Состав и свойства нефтей и бензинокеросиновых фракций, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 369.
23. А. З. Дорогочинский и Н. П. Мельников, там же, стр. 39, 402.
24. А. В. Топчиев, И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн и др., Докл. АН СССР **115**, 740 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Н. И. ШУЙКИН* и *Н. А. ПОЗДНЯК*

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ТЕТРАЛИНА

## СООБЩЕНИЕ 1. АЛКИЛИРОВАНИЕ ТЕТРАЛИНА АМИЛЕНАМИ

Алкилтетралины получаются циклизацией ароматических соединений [1] и при помощи реакции Гриньяра [2]. Для этого из тетралона и алкилбромидов получают третичные спирты, при дегидратации которых образуются соответствующие непредельные углеводороды, а гидрированием последних получают алкилтетралины. Алкилтетралины можно получить также гидрированием алкилнафталинов [3], по реакции Фриделя — Крафтса [4—7], и, наконец, алкилированием тетралина алкенами [8—10] и спиртами [8, 11].

Метод получения алкилтетралинов реакцией алкилирования является одностадийным, а потому заслуживает наибольшего внимания. Однако исследований в этой области пока еще мало. Этилтетралин и диэтилтетралин были получены при алкилировании тетралина этиленом в контакте с 85%-ной фосфорной кислотой. Реакция проводилась в автоклаве при 300° [10], при этом алкилировалось только 5% тетралина. При алкилировании тетралина этиленом в присутствии алюмосиликатного катализатора при 300° и повышенном давлении был получен моноэтилтетралин [8] с выходом ~15%. В результате алкилирования 132 *г* тетралина пропиленом в присутствии фтористоводородной кислоты при температуре 5÷15° получено 136 *г* широкой фракции, выкипавшей в пределах 136—270° при остаточном давлении 4,6 *мм* [9]. Татаренко и Цукерваник [11] изучали реакцию алкилирования тетралина амиловыми спиртами в присутствии $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и $H_3PO_4$. Выход алкилтетралинов в некоторых опытах достигал 82%.

В настоящей работе изучалась реакция алкилирования тетралина амиленами в паровой фазе. В контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия, при 300—350° тетралин подвергается дегидрогенизации с образованием нафталина, выход которого достигал 48,5%. Катализаторы, полученные путем пропитки окиси алюминия раствором фосфорной кислоты, оказались также малоактивными для алкилирования тетралина. Положительные результаты были получены при алкилировании тетралина в контакте с синтетическим и промышленным алюмосиликатными катализаторами при 200° и давлении 40 *атм*, создаваемом парами реагирующих веществ и введением азота. При этом выход амилтетралиновой фракции, выкипавшей в пределах 155—168° (7 *мм*) *, составлял 12,9% в расчете на введенные в реакцию амилены и 25,9% при расчете на взятый тетралин. Тетралин, не вступивший в реакцию, оставался без изменения и использовался для повторного алкилирования.

---

* По литературным данным амилтетралины при атмосферном давлении выкипают в пределах 275—289° [2, 11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный тетралин кипел при 206—206,5° (748 *мм*) и имел $n_D^{20}$ 1,5425 и $d_4^{20}$0,9712 [12]. Взятая для алкилирования смесь амиленов выкипала в пределах 20—35° и была получена дегидратацией изоамилового спирта при 280° в контакте с окисью алюминия. В опытах алкилирования тетралина амиленами были исследованы следующие катализаторы: хлористый цинк, нанесенный на окись алюминия, содержащий 30% $ZnCl_2$ (катализатор 1), окись алюминия, пропитанная фосфорной кислотой (10 и 20%) (катализаторы 2 и 3), синтетический алюмосиликатный катализатор, содержащий окись алюминия и окись кремния в соотношении 2 : 1 (катализатор 4) и промышленный алюмосиликатный катализатор состава: $SiO_2$ 85,35%; $Al_2O_3$ 11,91%; $Fe_2O_3$ 0,15%; CaO 0,44%; MgO 0,63%; $SO_3$ 1,07% и $Na_2O$ 0,021% (катализатор 5).

Алкилирование проводилось в проточной системе при атмосферном и повышенном давлениях в атмосфере азота. В каждый опыт мы брали 0,25 *М* (33 *г*) тетралина и смесь амиленов в количестве, указанном в табл. 1. Смесь исходных веществ пропускалась с объемной скоростью 0,2 час.$^{-1}$ при атмосферном давлении и 0,5 час.$^{-1}$ при давлениях 10, 20 и 40 *атм*. После отгонки амиленовой фракции перегонка катализата проводилась при 7 *мм* рт. ст. на колонке эффективностью 15 теоретических тарелок.

Таблица 1

**Алкилирование тетралина в контакте с промышленным алюмосиликатным катализатором 5**

| Номер опыта | Температура в °С | Давление в *атм* | Количество амиленов в *г* | Молярное отношение тетралина к алкену | Выход фракций в *г* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | с т. кип. 155—168° (7 *мм*) | с т. кип. выше 168° (7 *мм*) |
| 1 | 300 | 1 | 17,5 | 1 : 1 | 7,0 | 1,5 |
| 2 | 250 | 1 | 17,5 | 1 : 1 | 6,3 | 1,7 |
| 3 | 300 | 20 | 17,5 | 1 : 1 | 6,0 | 1,0 |
| 4 | 250 | 20 | 17,5 | 1 : 1 | 6,5 | 1,5 |
| 5 | 250 | 10 | 17,5 | 1 : 1 | 6,0 | 3,0 |
| 6 | 250 | 40 | 17,5 | 1 : 1 | 7,0 | 2,3 |
| 7 | 250 | 40 | 35 | 1 : 2 | 12,5 | 6,3 |
| 8 | 200 | 40 | 35 | 1 : 2 | 13,1 | 8,5 |
| 9 | 200 | 40 | 35 | 1 : 2 | 13,0 | 5,0 |

При проведении смеси тетралина с амиленами в присутствии катализатора 1 при температурах 250, 300 и 350° наблюдалась дегидрогенизация тетралина в нафталин. В контакте с катализаторами 2 и 3, наряду с дегидрогенизацией тетралина, при 300° наблюдалось и его алкилирование. Из соединенных катализатов, полученных в опытах при повышенном давлении, был выделен амилтетралин с т. кип. 284—286° (746 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5335; $d_4^{20}$0,9497; выход составлял всего 5% от теорет. Алкилирование тетралина амиленами в контакте с катализатором 5 проводилось при молярных отношениях тетралина к амилену 1 : 1 и 1 : 2 при различных температурах и давлениях. При этом выход амилтетралиновой фракции, выкипавшей в интервале 155—168° (7 *мм*), составлял 12,9% в расчете на введенный в реакцию амилен и 25,9% — на тетралин (см. табл. 1, опыт 8).

Алкилирование тетралина амиленами в контакте с катализатором 4 проводилось при 200° и давлении азота 40 *атм* (табл. 2). Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что при алкилировании тетралина амиленами в контакте с катализатором 4 выход амилтетралиновой фракции с т. кип.

155—168° (7 *мм*) достигал 18,1% от теорет. (опыт 3). Соединенные фракции с т. кип. 155—168° (7 *мм*), полученные при алкилировании тетралина амиленами в контакте с промышленным алюмосиликатным катализатором, перегонялись на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок при 2 *мм*. Из 80 *г* этой фракции выделено 70,2 *г* амилтетралина, кипевшего при 110°, который имел $n_D^{20}$1,5330; $d_4^{20}$0,9493; найдено *MR* 66,07; $C_{15}H_{22}F_3$. Вычислено *MR* 65,67. Найдено: С 89,13; 89,31; Н 10,53; Н 10,70%. $C_{15}H_{22}$. Вычислено: С 89,04; Н 10,96%.

Таблица 2

**Алкилирование тетралина амиленами в контакте с синтетическим алюмосиликатным катализатором 4**

| Номер опыта | Взято в *г* | | Молярное отношение тетралина к амиленам | Объемная скорость в час.$^{-1}$ | Выход фракций в *г* | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | тетралина | амиленов | | | с т. кип. 155—168° (7 *мм*) | с т. кип. выше 168° (7 *мм*) |
| 1 | 33,0 | 17,5 | 1:1 | 0,5 | 8,6 | 2,3 |
| 2 | 33,0 | 17,5 | 1:1 | 0,25 | 9,0 | 3,5 |
| 3 | 66,0 | 35,0 | 1:1 | 0,25 | 18,3 | 16,2 |
| 4 | 66,0 | 17,5 | 2:1 | 0,25 | 12,0 | 7,5 |

Литературные константы для х-пентилтетралина: т. кип. 147—150° (12 *мм*); $d_4^{20}$0,9478; $n_D^{20}$1,5332 [13]; ИК-спектр обертонов колебаний полученного нами амилтетралина в области 5—6 μ дает спектр, имеющий сходство со спектром 1,2,4-триалкилбензола; следовательно, полученный тетралин можно рассматривать как β-амилтетралин:

—$C_5H_{11}$

Из 20 *г* соединенных фракций, кипевших выше 168° (7 *мм*) при фракционировании на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок при 3 *мм*, было выделено 5,5 *г* фракции, кипевшей в пределах 132—135°; $n_D^{20}$ 1,5525; $d_4^{20}$0,9535. Эта фракция, по-видимому, состояла из смеси амилнафталина и амилтетралина. Оставшиеся 15 *г* вещества кипели в широком интервале 200—300° и, по-видимому, представляли собой смесь продуктов более глубокого алкилирования тетралина и нафталина, а также полимеров амиленов.

ИК-спектры снимались В. А. Шляпочниковым, за что авторы выражают ему благодарность.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность алкилирования тетралина амиленами в контакте с алюмосиликатным катализатором при 200—250° и давлении 40 *атм*, создаваемом азотом.

2. В этих условиях образуется β-амилтетралин с выходом 12,9% в расчете на введенный амилен и 25,9% на взятый тетралин за один проход.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
I.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Bromby, A. T. Peters, F. M. Rowe, J. Chem. Soc. **1943**, 144.
2. W. Karo, R. L. McLanghlin, H. F. Hipsher, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3233 (1953).
3 H. F. Hipsher, P. H. Wise, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1747 (1954).
4. Е. С. Покровская и Р. Я. Сущик, Ж. общ. химии **9**, 2291 (1939).
5. Е. С. Покровская и Т. Г. Степанова. Ж. общ. химии **9**, 1953 (1939).
6. Е. С. Покровская и Р. Я. Сущик, Ж. общ. химии **11**, 170 (1941).
7. А. Д. Петров и Д. Н. Андреев, Ж. общ. химии **12**, 95 (1942).
8. W. M. Kutz, J. E. Nickels, J. J. McCovern, B. B. Corson, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4026 (1948).
9. W. S. Calcott, J. M. Tinker, V. Weinmayer, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1010 (1939).
10. V. N. Ipatieff, H. Pines, V. I. Komarevsky, Industr. and Engng Chem. **28**, 222 (1936).
11. А. Н. Татаренко и И. П. Цукерваник. Ж. общ. химии **18**, 106 (1948).
12. E. D. Rossini, Selected Values of Physical and thermodinamic properties of Hydrocarbons and related compounds, Pittsburgh, 1953.
13. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, т. 4 New York, 1947, ср. 41.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. Х. ХОМЕНКО*

# АЦЕТИЛЕН-ДИЕНОВАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,4-ДИХЛОРБУТАНА-2 И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

## СООБЩЕНИЕ 1. ДЕЙСТВИЕ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОГО И МЕТАНОЛЬНОГО РАСТВОРОВ ЕДКОГО КАЛИ НА 1,4-ДИХЛОРБУТИН-2

Теоретический интерес к химии диацетилена, в частности к этинилвиниловым эфирам, побудил интерес нашей лаборатории к исследованиям в этой области, некоторые из которых уже опубликованы [1—4]. Нужный для синтезов диацетилен мы приготовляли известными способами дегидрохлорирования 1,4-дихлорбутина-2, опубликованными в германском патенте [5] и в статье Гербтца [6].

В литературе до сих пор не было дано объяснения механизма реакции дегидрохлорирования 1,4-дихлорбутина-2 в диацетилен при действии водно-спиртового раствора щелочи. Скварченко [7] было замечено, что 1,4-дихлорбутин-2 в процессе реакции с магнийгалоидалкилами может реагировать в форме его диенового изомера 2,3-дихлорбутадиена, что было подтверждено выделением из продуктов реакции с метилмагнийбромидом двух изомерных углеводородов, отвечающих гексину-3 и 2,3-диметилбутадиену-1,3, хотя в обычных условиях зафиксировать двойные связи у 1,4-дихлорбутина-2 оптическими методами, как отмечает Джонсон [8], не удается. Мы окислили 1,4-дихлорбутин-2 перманганатом и получили в качестве единственного продукта реакции монохлоруксусную кислоту.

Полагая, что в процессе дегидрохлорирования 1,4-дихлорбутина-2 при действии спиртового раствора едкого калия отщепление хлористого водорода от одного и того же атома углерода невероятно, мы попытались установить наличие изомеризации по продуктам реакции. Нам удалось выделить и охарактеризовать из продуктов взаимодействия метанольного или водно-метанольного раствора KOH с 1,4-дихлорбутином-2 (I) ряд соединений. 2-хлорбутен-1-ин-3 (IV), 2-хлор-4-метоксибутадиен-1,3 (V), диацетилен (VI), этинилвинилметиловый эфир (VII) и диметиловый ацеталь тетролового альдегида (VIII), образование которых можно представить из 1,4-дихлорбутина-2, имея в виду изомеризацию его в 2,3-дихлорбутадиен-1,3 (III) через 3,4-дихлорбутадиен-1,2 (II).

Если к 1 *M* метанольному раствору 1,4-дихлорбутина-2 добавлять через капельную воронку при температуре 58—60° 1,5 *M* водно-метанольного раствора едкого кали, то наряду с диацетиленом удается выделить при непродолжительном проведении реакции 2-хлорбутен-1-ин-3 (IV). Если к такому же количеству 1,4-дихлорбутина-2 добавлять ~2 *M* едкого кали в виде метанольного раствора, без пропускания азота при температуре ~60°, то в этом случае из продуктов реакции удается выделить 2-хлор-4-метоксибутадиен-1,3 (V). Применение большого количества щелочи и повышение температуры реакции до 65° позволяет получать, главным образом этинилвиниловый эфир (VII) и диацетилен (VI). При более жестких условиях проведения реакции получают ди-

$$ClCH_2-C\equiv C-CH_2Cl \xrightarrow[KOH,\ CH_3OH]{} \left[CH_2=C=C(Cl)-CH_2-Cl\right] \xrightarrow[KOH,\ CH_3OH]{}$$
(I) (II)

$$\rightarrow \left[CH_2=C(Cl)-C(Cl)=CH_2\right] \xrightarrow[KOH,\ CH_3OH]{-HCl} CH_2=C(Cl)-C\equiv CH$$
(III) (IV)

(III) $\xrightarrow{-HCl}$ $HC\equiv C-C\equiv CH$ (VI)

(IV) $\xrightarrow[KOH]{+CH_3OH}$ $CH_2=C(Cl)-CH=CH-OCH_3$ (V)

(VI) $\xrightarrow[KOH]{+CH_3OH}$ $HC\equiv C-CH=CH-OCH_3$ (VII)

$$HC\equiv C-CH=CH-OCH_3 \xrightarrow[KOH]{+CH_3OH} \left[HC\equiv C-CH_2-CH(OCH_3)_2\right] \rightarrow CH_3-C\equiv C-CH(OCH_3)_2$$
(VII) (VIII)

метиловый ацеталь тетролового альдегида (VIII). Мы наблюдали также присоединение метанола к 1,4-дихлорбутину-2 в присутствии едкого кали при температуре ниже 50°. При этом получается продукт присоединения метанола, содержащий два атома хлора в молекуле, строение которого возможно отвечает 1-метокси-2,3-дихлорбутену; исследование этого соединения будет опубликовано отдельно.

При желании получить диацетилен как главный продукт реакцию следует проводить путем добавления водного раствора едкого кали к метанольному раствору 1,4-дихлорбутина-2 при температуре ~65°. Для практических целей получения диацетилена более удобен способ, описанный Гербертцом [6], основанный на применении едкого натра.

Строение полученного нами 2-хлорбутен-1-ина-3 было подтверждено спектральным исследованием, произведенным Лопатиным. Были получены продукты полного (IX) и частичного (X) присоединения брома

$$CH_2=C(Cl)-C\equiv CH + 3Br_2 \rightarrow CH_2Br-CBrCl-CBr_2-CHBr_2 \qquad (IX)$$

$$CH_2=C(Cl)-C\equiv CH + 2Br_2 \rightarrow CH_2Br-CCl=CBr-CHBr_2 \qquad (X)$$

При действии ацетона в присутствии порошкообразного KOH происходит образование 2,7-диокси-2,7 диметил-3,5-диина (XIII), который

$$(CH_3)_2C=O + CH_2=CCl-C\equiv CH \xrightarrow{KOH} \left[CH_2=CCl-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH\right] \ (XI)$$

$$\xrightarrow[KOH]{-HCl} \left[HC\equiv C-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH\right] \ (XII) \xrightarrow[KOH]{(CH_3)_2C=O} HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH \ (XIII)$$

оказался идентичным ранее полученному другим путем Залкиндом и Айзикович [9], а также Егоровой и Кузнецовой [10]. Выделить промежуточные продукты (XI) и (XII) не представилось возможным. 2-Хлор-

4-метоксибутадиен-1,3 был охарактеризован получением из него дибромида (XIV)

$$CH_3OCH{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow{+Br_2} CH_3O{-}CHBr{-}CH{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH_2Br \qquad (XIV)$$

Этинилвинилметиловый эфир действием 10%-ного раствора серной кислоты легко переходит в триацетилбензол (XV) в отличие от данных Гербертса, согласно которым в этих же условиях получается бутин-1-аль-4. Получение триацетилбензола мы объясняем гидратацией и гидролизом этинилвинилметилового эфира с последующей конденсацией образующегося нестойкого альдегида ацетоуксусной кислоты

$$3HC{\equiv}C{-}CH{=}CHOCH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{6H_2O} 3\,[CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CHO] \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{1,3,5-}(CH_3CO)_3C_6H_3 \qquad (XV)$$

При гидратации этинилвинилметилового эфира (VII) водно-метанольным раствором в присутствии окисной сернокислой ртути был получен диметиловый ацеталь ацетоуксусного альдегида (XVI)

$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH{\cdot}OCH_3 \xrightarrow[Hg^{++}SO_4]{+H_2O+CH_3OH} CH_3CO{-}CH_2{-}CH\langle^{OCH_3}_{OCH_3} \qquad (XVI)$$

Этот же ацеталь был получен при гидратации в тех же условиях диметилового ацеталя кротонового альдегида (VIII). Нужный для исследований 1,4-дихлорбутин мы получали действием хлористого тионила на бутин-2-диол-1,4 с тем отличием от описанных в литературе способов, что выделение его из продуктов реакции производилось посредством перегонки с водяным паром.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение 1,4-дихлорбутина-2 (I).** В колбу емкостью 1,5 *л* с механической мешалкой, капельной воронкой и термометром помещают 430 *г* (5 *М*) бутин-2-диола-1,4, очищенного перегонкой в вакууме [т. пл. 56—58°; т. кип. 140—142° (12 *мм*)], и 5 *мл* пиридина и при охлаждении смесью льда и соли, при перемешивании, добавляют из капельной воронки 1400 *г* (850 *мл*) хлористого тионила с такой скоростью, чтобы температура внутри колбы поддерживалась на уровне —10—20°. После прибавления всего количества хлористого тионила продолжают механическое перемешивание 2—3 часа и оставляют в покое на 10—12 час. в охладительной ванне с таким расчетом, чтобы температура за это время повысилась не более чем до 10°. Затем колбу нагревают для удаления сернистого газа с постепенным повышением температуры внутри колбы до 60—65°, до прекращения выделения сернистого газа; в колбу добавляют 50 *мл* воды для разложения не вступившего в реакцию хлористого тионила и производят перегонку с водяным паром. Получают 570 *г* сырого 1,4-дихлорбутина-2 и ~2 *л* водного дистиллата, который

взбалтывают с 100 *мл* диэтилового эфира, эфирную вытяжку присоединяют к сырому 1,4-дихлорбутину-2 и после осушки на $CaCl_2$ и отгонки эфира перегоняют в вакууме водоструйного насоса. Получают 540 *г* (87,9% от теорет.) вещества с т. кип. 70—71° (23—24 *мм*). Свойства: т. кип. 60° (10 *мм*); 67° (20 *мм*); 75° (30 *мм*); 82° (40 *мм*); 165—166° (760 *мм*); $d_4^{20}$ 1,2606; $n_D^{20}$ 1,5060.

Оптическим исследованием приготовленного нами 1,4-дихлорбутина-2 было установлено наличие частот, соответствующих тройной связи, при полном отсутствии частот, отвечающих двойной связи.

**Окисление 1,4-дихлорбутина-2 перманганатом.** В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 30,75 *г* (0,25 *М*) 1,4-дихлорбутина-2, и при охлаждении смесью льда и соли и при перемешивании постепенно добавляют 80 *г* перманганата калия с такой скоростью, чтобы температура внутри колбы поддерживалась на уровне —5÷+5°. В дальнейшем раствор отфильтровывают от осадка двуокиси марганца и выпаривают до объема ~200—250 *мл*. К остатку добавляют 100 *мл* 50%-ного раствора серной кислоты, а монохлоруксусную кислоту извлекают взбалтыванием в делительной воронке с эфиром (трижды порциями по 100 *мл*). Объединенные эфирные вытяжки подсушивают хлористым кальцием и после отгонки эфира перегоняют из колбы Вюрца с холодильником воздушного охлаждения. Получают 34,5 *г* (72,8% от теорет.) монохлоруксусной кислоты с т. пл. 62—63° и т. кип. 184—185°. Смешанная проба с заведомой монохлоруксусной кислотой не показала депрессии точки плавления.

**Действие метанольного раствора едкого кали на 1,4-дихлорбутин-2.** Образование 2-хлорбутена-1-ина-3 (IV) и диацетилена (VI). В литровую колбу с механической мешалкой, термометром, капельной воронкой, трубкой для пропускания азота и снисходящим холодильником водяного охлаждения, соединенным с приемником, который в свою очередь соединен с ловушкой, охлаждаемой сухим льдом, помещают 122,9 *г* (1 *М*) 1,4-дихлорбутина-2, 200 *мл* метанола, 1 *мл* пиридина и, при перемешивании, в токе азота, при температуре 58—60°, прикапывают раствор 90 *г* КОН в смеси 200 *мл* воды и 100 *мл* метанола в продолжение одного часа. За это время в приемнике накапливалось 50 *мл* смеси, состоящей из метанола, 2-хлорбутен-1-ина-3 (IV) и диацетилена (VI). К дистиллату добавляют 200 *мл* воды, метанольно-водный слой отделяют, а верхний подсушивают хлористым кальцием и подвергают перегонке. Получено 18 *г* диацетилена с т. пл. —35° и 1,5 *г* вещества с т. кип. 63—65° (760 *мм*); $d_4^{20}$ 1,030; $n_D^{20}$ 1,4697; найдено *MR* 23,17; вычислено *MR* 23,07. Найдено: С 55,83; 55,60; Н 3,70; 3,92; С 40,65; 40,80%. $C_4H_3Cl$. Вычислено: С 55,5; Н 3,5; Cl 41,0%.

По данным инфракрасного спектра, снятого Лопатиным, в спектре имеется полоса поглощения тройной связи C≡C ($\nu$=2016 $см^{-1}$) и двойной связи C=C ($\nu$=1574 $см^{-1}$), причем наблюдается значительный сдвиг положения полосы поглощения группы C≡C и очень значительное увеличение интенсивности полосы поглощения связи C=C, что указывает на взаимное влияние связей.

Вещество с аммиачным раствором полухлористой меди образует осадок кирпично-красного цвета.

Гексабромид: $CH_2Br-CClBr-CBr_2-CHBr_2$ с т. пл. 181—182° Найдено: С 9,21; 9,19: Н 0,38; 0,51, ΣCl+Br 90,77 90,88. $C_4H_3Br_6Cl$. Вычислено: С 8,48; Н 0,53; ΣCl+Br 90,80%. Тетрабромид: $C_4H_3Br_4Cl$ с т. кип. 135—136° (1 *мм*); $n_D^{20}$ 1,6523. Найдено: С 12,94; 10,82; Н 0,63; 0,55%. $C_4H_3Br_4Cl$. Вычислено: С 11,82; Н 0,74; ΣBr+Cl 87,44%.

При действии ацетона на эфирный раствор 2-хлорбутен-1-ина-3 в присутствии порошкообразного едкого кали был получен 2,7-диокси-2,7-диметил-3,5-диин (XII) с. т. пл. 132°. Литературные данные о (XII) по-

лученном другим путем [9] с. т. пл. 132—132,5°; 131—132°. Найдено: C 72,71; 72,55; H 8,60; 8,65%. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено: C 72,25; H 8,5%

Продукты реакции, оставшиеся после отгонки диацетилена и 2-хлорбутен-1-ин-3, были вылиты в 1,5 *л* воды и извлечены эфиром. Получено 22,34 *г* фракции с. т. кип. 50° (5,5 *мл*); $d_4^{20}$ 1,2525; $n_D^{20}$ 1,4905 в виде бесцветной жидкости, легко присоединяющей бром. Подробное исследование будет сообщено в дальнейшем.

Образование 2-хлор-4-метоксибутадиен-1,3 (V). В колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром помещают 122,9 *г* (1 *М*) 1,4-дихлорбутина-2 и 100 *мл* метанола и при перемешивании при температуре 60° добавляют раствор 115 *г* KOH в 350 *мл* метанола в продолжение 1,5 часа, с последующим перемешиванием при той же температуре в продолжение часа. Продукты реакции выливают в 1 *л* воды и извлекают эфиром. После осушения над хлористым кальцием и отгонки эфира и легкокипящих продуктов остаток перегоняют в вакууме. Получено 22 *г* фракции с т. кип. 37—37,5 (4 *мл*); бесцветная, прозрачная жидкость легко присоединяет бром с образованием кристаллического бромида; $d_4^{20}$1,2157; $n_D^{20}$1,4680; найдено *MR* 35,14; вычислено *MR* 37,87. Найдено: C 50,80; 50,66; H 6,03; 6,03; Cl 30,10; 30,16%. Вычислено $C_5H_7OCl$: C 50,63; H 5,95, Cl 29,92.

Вещество соответствует 2-хлор-4-метоксибутадиену-1,3 (V).

Дибромид: $CH_3OCHBr—CH{=}CClCH_2Br$ с т. кип. 98—100 (4 *мм* $n_D^{20}$1,5645; $d_{20}^{20}$1,9910; $d_4^{20}$1,9875; найдено *MR* 46,51; вычислено *MR* 46,86). Найдено: C 20,93; 20,85; H 2,06; 2,01; $\Sigma$Cl+Br 70,17; 70,10%. $C_5H_7OBr$. Вычислено: C 21,00; H 2,53; $\Sigma$Cl+Br 69,97%.

Получение метилэтинилвинилового эфира (VII). В колбу того же устройства помещают раствор 120 *г* KOH в 400 *мл* метанола и при температуре 60—65° добавляют 122,9 *г* 1,4-дихлорбутина-2 в течение часа. Перемешивание продолжено при той же температуре 1 час. По охлаждении до комнатной температуры продукты реакции выливают в 1 *л* воды и извлекают эфиром. После осушки хлористым кальцием и перегонки получено 46,7 *г* фракции с т. кип. 50—51° (50—51 *мм*); выход 56,9% от теорет.; прозрачная подвижная жидкость с резким неприятным запахом; т. кип. 40° (40 *мм*); 50° (50 *мм*); $d_4^{20}$0,9113; $n_D^{20}$1,4770; найдено *MR* 25,07; вычислено *MR* 24,46. Найдено: C 72,97; 73,08; H 7,73; 7,75%. $C_5H_6O$. Вычислено: C 73,13; H 7,37%.

Полученный нами этинилвинилметиловый эфир (VII) по своим константам отличается от препарата, приготовленного Гербертсом путем нагревания метанола с технической смесью моновинилацетилена и диацетилена. По данным Гербертса [6], этинилвинилметиловый эфир имеет: т. кип. 63° (80 тор.); $d_4^{20}$0,91; $n_D^{20}$1,462.

При нагревании 2 *г* этинилвинилметилового эфира с 10 *мл* 10%-ного раствора серной кислоты, при 60°, в течение 10 мин. было получено 0,6 *г* кристаллического продукта, имеющего т. пл. 162—163°, отвечающего триацетилбензолу (XV). Найдено: C 70,28; H 5,92%. $C_{12}H_{12}O_3$. Вычислено: C 70,60; H 5,92%.

Смешанная проба с триацетилбензолом плавилась при 162—163°. Литературные данные о полученном (XV) другим путем [11]: т. пл. 162—162,5 [12]: т. пл. 163°. Путем гидратации 16,41 *г* (0,2 *М*) этинилвинилметилового эфира 10%-ным раствором воды в метаноле в присутствии 1 *г* $HgSO_4$ при температуре 40—45° в течение 2 час. было получено 21,36 *г* (81% от теорет.) диметилового ацеталя ацетоуксусного альдегида (VIII) с т. кип. 80° (30 *мм*); $d_4^{20}$0,9451; $n_D^{20}$1,4150. Литературные данные [11]: т. кип. 69—70° (20 *мм*); $n_D^{20}$1,4219. Нагреванием в заплавленной ампуле 16,41 *г* этинилвинилметилового эфира с 50 *мл* 30%-ного раствора KOH в метаноле на кипящей водяной бане в течение 8 час. получено 18,0 *г* (выход 70% от теорет.) диметилового ацеталя тетролового альдегида с т. кип. 52—54° (12 *мм*);

$n_D^{20}$1,4360; $d_4^{20}$0,9577; найдено *MR* 31,13; вычислено *MR* 31,19. Найдено: С 62,90; 63,19; Н 8,62; 8,73%. $C_6H_{10}O_2$. Вычислено: С 63,13; Н 8,83%.

Получение диметилового ацеталя, тетролового альдегида (VIII). 61,5 *г* (0,5 *мМ*) 1,4-дихлорбутина-2 добавляют при температуре 70—72° при перемешивании раствора 75 *г* КОН в 200 *мл* метанола в течение получаса с последующим выдерживанием при той же температуре в продолжение 8 час. Получено 40,2 *г* (70,2% от теорет.) диметилового ацеталя тетролового альдегида; т. кип. 53—54,5° (12—13,5 *мм*); $n_D^{20}$1,4357.

В соответствии с методикой Крафта [13] при гидратации полученного нами диметилового ацеталя тетролового альдегида был получен диметиловый ацеталь ацетоуксусного альдегида с т. кип. 75—74° (24—23 *мм*); $n_D^{20}$1,4145.

## ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии 1,4-дихлорбутина-2 с водно-метанольным или метанольным раствором едкого калия, в зависимости от условий реакции, образуются 2-хлорбутен-1-ин-3, 2-хлор-4-метоксибутадиен-1,3, диацетилен, этинилвинилметиловый эфир или диметиловый ацеталь тетролового альдегида.

2. Предложен механизм ацетилен-аллен-диеновой изомеризации 1,4-дихлорбутина-2 в водно-спиртовом и спиртовом растворе едкого кали.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 519.
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. К. Красильникова, Докл. АН СССР **14**, 250 (1950).
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Докл. АН СССР **120**, 301 (1958).
4. И. И. Гусейнов, Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковский, Ж. общ. химии, **29**, 3223 (1959).
5. E. Kessner, E. Eicher, Герм. пат. 740637, 1932.
6. Th. Herbertz, Chem. Ber. **85**, 475 (1952).
7. В. Р. Скварченко, Уч. Зап. МГУ, **131**, 164 (1950).
8. A. W. Johnson, J. Chem. Soc. **1946**, 1009.
9. Ю. С. Залкинд и М. Л. Айзикович. Ж. общ. химии, **7**, Т. 230 (1937).
10. В. И. Егорова и О. М. Кузнецова, Авт. свид. № 105485, 1958.
11. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. Н. Рыбинская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 395.
12. W. Franke, R. Kraft, R. Störbele, Герм. пат. 912209, 1954.
13. W. Franke, R. Kraft, D. Tietjen, D. Weber, Chem. Ber. **86**, 795 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и А. М. ХОМУТОВ*

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## СООБЩЕНИЕ 14. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИВИНИЛГЛИЦЕРИНОВОГО ЭФИРА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ МЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Среди различных видов сополимеризации, приводящих к образованию трехмерных полимеров, нами описаны новые, отличающиеся тем, что в реакции сополимеризации применяются непредельные соединения, содержащие функциональные группы [1, 2]. В качестве примера приводим сополимер метилметакрилата и винилового эфира β-аминоэтанола:

```
· · —CH2—C(CH3)—CH2—CH— . .
         |            |
         COOCH3       OCH2CH2NH
                              |                    (I)
                              OC
                              |
                        . . —C(CH3)—CH2— . .
```

Большой интерес представляют исследования сополимеризации виниловых эфиров, содержащих в своем составе две или три винильные группы. Для этой цели взят тривинилглицериновый эфир [3], а в качестве второго компонента применены метакриловая кислота и ее метиловый эфир. Тривинилглицериновый эфир обладает большим числом реакционных центров, сообщающих ему высокую реакционную способность. При изучении условий сополимеризации тривинилглицеринового эфира с метакриловой кислотой можно ожидать следующих реакций:

а) Образования сополимеров, содержащих свободные винильные группы:

```
           CH3                   CH3
           |                     |
· ·—CH2—C—CH2—CH—CH2—C—· ·
           |         |           |
           COOH      OCH2        COOH             (II)
                     |
                     CHOCH=CH2
                     |
                     CH2OCH=CH2
```

В таком сополимере возможны дальнейшие внутренние реакции за счет участия карбоксильных групп и двойных связей, т. е. внутренняя циклизация.

б) Образования разветвленных сополимеров следующего строения:

```
                                  CH3        :
                                  |
· ·—CH2—C (CH3)—· ·      OCHOOCC (CH3)
        |                         |          |
        COOCHOCH2 — CH            CH2
             |                    |          |
             CH3                  CH2        :          (III)
                                  |
                                  OCHCH3
                                  |
                                  OOC
                                  |
                          · ·—C (CH3)—CH2 · · ·
```

в) Наконец, может быть такое течение реакции, когда образуются пространственные трехмерные сополимеры, не растворимые в органических растворителях

```
··—CH2—C(CH3)—CH2—CH—CH2—C(CH3)—··
       |            |         |
      COOH         OCH2      COOH
                    |       CH3      ··—C(CH3)—CH2—··
                    |         \      /
                   CH—CH2OCHOOC
                    |                                        (IV)
                    O
                    |
··—C(CH3)—CH2—CH—CH2—C(CH3)—CH2—··
    |                   |
   COOH                COOH
```

«Сшивание» молекул в сополимере установлено только при эквимолекулярном соотношении исходных мономеров; в этом случае выделены два сополимера. Один из них имеет трехмерное строение, так как не растворяется и не плавится. Образование трехмерного сополимера могло произойти в результате одновременного участия в полимеризации винильных групп тривинилглицеринового эфира и вследствие образования ацилалей (IV). Строение этого трехмерного сополимера доказано гидролизом. При этом выделен уксусный альдегид, а оставшийся сополимер не растворяется и не плавится. Одновременно получены сополимеры, растворяющиеся в серном эфире. При гидролизе их выделен уксусный альдегид. Строение этого сополимера, по-видимому, соответствует схеме (III).

Отсюда следует, что реакция сополимеризации тривинилглицеринового эфира и метакриловой кислоты протекает в нескольких направлениях и образует сложную смесь сополимерсв. В то же время можно отметить наблюдающиеся при этом некоторые закономерности этой реакции, совпадающие с ранее установленными для других простых виниловых эфиров [4, 5]. Увеличение тривинилглицеринового эфира в реакционной среде снижает выходы сополимеров и повышает содержание звеньев этого простого винилового эфира в цепи сополимера.

Кроме того, изучалась сополимеризация тривинилглицеринового эфира с метиловым эфиром метакриловой кислоты. Последний не содержит активной функциональной группы, способной реагировать с двойными связями тривинилглицеринового эфира. Реакция сополимеризации этих соединений поставлена с целью выяснения возможности образования «сшитых» трехмерных сополимеров. Изучение показало, что сополимеризация в этом случае не сопровождается «сшиванием» молекул. Полученные сополимеры хорошо растворялись в ацетоне.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества применялись свежеперегнанными и имели следующие показатели: метиловый эфир метакриловой кислоты — т. кип. 100,5°; $n_D^{20}$ 1,4150; $d_4^{20}$ 0,9361. Метакриловая кислота — т. кип. 160°; $n_D^{20}$ 1,4313; $d_4^{20}$ 1,0153; кислотное число 650 *мг*/КОН. Тривинилглицериновый эфир — т. кип. 164—165°; $n_D^{20}$ 1,4381; $d_4^{20}$ 1,0335. Условия и методика опытов сополимеризации описаны в литературе [1].

**Сополимеризация тривинилглицеринового эфира и метакриловой кислоты.** Для сополимеризации взято 1,68 *г* метакриловой кислоты и 3,32 *г* тривинилглицеринового эфира (молярное соотношение 1 : 1). Получены два сополимера. Один из сополимеров не плавится и не растворяется в воде, метаноле, ацетоне, диоксане, серном эфире, бензоле, хлороформе и др. Сополимер, например, дает набухший гель в мета-

ноле. Для удаления исходных мономеров набухший сополимер обрабатывался серным эфиром до отсутствия реакции на двойную связь. Вследствие того, что в исходных мономерах содержание углерода очень близко (метакриловая кислота 55,8% С, тривинилглицериновый эфир 60,35% С), то элементарный анализ проводить нецелесообразно.

Таблица 1

**Выходы и состав сополимеров метакриловой кислоты (I) и тривинилглицеринового эфира (II)**

| Молярный состав мономеров в % | | Выходы полимеров и сополимеров в % | Весовое содержание карбоксильных групп в полимерах и сополимерах в % | Молярный состав в сополимере звеньев в % | |
|---|---|---|---|---|---|
| I | II | | | I | II |
| 100 | — | 91,5 | 99,8 | 100 | — |
| 95 | 5 | 84,6 | 99,0 | 99,5 | 0,5 |
| 75 | 25 | 60,6 | 81,95 | 90,0 | 10,0 |
| 50 | 50 | 53,2 | 77,50* | 87,1 | 12,9 |
| | | | 54,0 | 70,0 | 30,0 |
| 25 | 75 | 21,8 | 64,76 | 78,4 | 21,6 |
| 5 | 95 | Не полимеризуется | | | |
| — | 100 | » | | | |

* Выделены два сополимера разного состава и строения.

Состав сополимеров устанавливался определением карбоксильных групп. В сополимере после гидролиза найден уксусный альдегид и подсчитано содержание звеньев тривинилглицеринового эфира: 13,28 и 12,9%.

После отделения сополимеров в метанольно-эфирном растворе определялись исходные мономеры и другие продукты реакции. Метанольно-эфирный раствор был выпарен в вакууме. В колбе осталось 2,16 *г* жидкости, в которой определены метакриловая кислота и уксусный альдегид. Указанную жидкость перегнать не удалось, так как она при нагревании разлагалась и желтела. Изучалась реакция сополимеризации указанных мономеров при других молярных соотношениях. После завершения реакции продукты обрабатывались в условиях описанного опыта (табл. 1).

Таблица 2

**Выходы сополимеров метилметакрилата (I) и тривинилглицеринового эфира (II)**

| Молярный состав мономеров в % | | Выходы полимеров и сополимеров в % | Определено в сополимере ацетальных групп в % | Определено ацетальных групп в побочных продуктах в % |
|---|---|---|---|---|
| I | II | | | |
| 100 | — | 94,5 | — | — |
| 75 | 25 | 67,2 | — | 4,48 |
| 50 | 50 | 43,6 | 6,0 | 20,0 |
| 25 | 75 | 12,4 | — | — |
| — | 100 | Не полимеризуется | | |

**Сополимеризация тривинилглицеринового эфира и метилового эфира метакриловой кислоты.** Для сополимеризации взято 1,85 *г* метилового эфира метакриловой кислоты и 3,15 *г* тривинилглицеринового эфира (молярное соотношение 1 : 1). Условия сополимеризации и очистки приведены выше. Сополимер хорошо растворяется в ацетоне и осаждается метанолом. К раствору сополимера добавлялась бромная вода; обесцвечивание раствора не наблюдается, что указывает на отсутствие кратных связей. Так как исходные мономеры содержат углерода ~60%, то элементарный анализ сополимеров проводить нецелесообразно. Не удалось количественно омылить эфирные группы звеньев метилмет-

акрилата в сополимере. Сополимер подвергался гидролизу, в результате которого определен уксусный альдегид. Определение последнего выполнено принятым методом: сначала производился гидролиз сополимера в присутствии кислоты при нагревании, а затем сульфитным методом определялся уксусный альдегид. После отделения сополимеров в растворе определялся метилметакрилат, тривинилглицериновый эфир и остаток после отгонки растворителей под вакуумом. Метиловый эфир метакриловой кислоты не обнаружен. В растворе сульфитным методом определен уксусный альдегид. После перегонки растворителей получен остаток 1,79 *г*, в котором после гидролиза определен уксусный альдегид. Разделить этот остаток не удалось, по-видимому он представляет собой смесь веществ, образовавшихся в результате превращений исходных мономеров. Проводилось также изучение реакции сополимеризации указанных мономеров при других молярных соотношениях. После окончания реакции продукты обрабатывались в условиях предыдущих опытов. Выход и результаты исследований приведены в табл. 2.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована сополимеризация тривинилглицеринового эфира с метакриловой кислотой и ее метиловым эфиром. Синтезированы новые сополимеры.

2. Во время получения сополимеров метилметакрилата и тривинилглицеринового эфира не наблюдается образования трехмерных сополимеров.

3. Трехмерные сополимеры тривинилглицеринового эфира и метакриловой кислоты получаются только при эквимолекулярном соотношении исходных мономеров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 1049.
2. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1955**, 126.
3. М. Ф. Шостаковский и Е. П. Грачева, Ж. общ. химии **19**, 1250 (1949).
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 454.
5. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **1954**, 924.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*В. Г. БУХАРОВ и Т. Е. ПОЗДНЯКОВА*

# ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ИЗОМЕРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКИЛ-(АРИЛ) ФУРИЛКАРБИНОЛОВ

Расщепление фуранового цикла под действием минеральных кислот было открыто еще в 1887 г. Дитрихом и Паалем [1] на примере α-метилфурана. В дальнейшем эта реакция изучалась рядом других исследователей (2), которые показали, что к подобному превращению способны многие соединения фуранового ряда. В 1932 г. Чичибабин (3), проводя изомерное превращение вторичных фурилкарбинолов, предположил механизм данного превращения. Однако более детальное изучение механизма было проведено Ушаковым и Кучеровым (4) в 1944 г. Выделив и установив строение промежуточных продуктов изомеризации, они показали, что механизм превращений алкил-(арил) фурилкарбинолов в γ-кетокислоты является ионотропным процессом, связанным с миграцией двойных связей

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CHOHR} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{R}_1\text{OH}} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH(OR}_1\text{)}-\text{R} \rightarrow \text{(H)(R}_1\text{O)C}_4\text{H}_2\text{O}{=}\text{CHR}$$

$$\rightarrow \text{R}_1\text{O}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{R} \rightarrow \text{R}_1\text{O}-\text{C(=O)}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COCH}_2\text{R}$$

$$\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$$

В дальнейшем такое толкование механизма нашло свое подтверждение в работах Левиса и др. [5].

Как сообщалось нами ранее [6], для синтеза серусодержащих гетероциклических соединений мы получили ряд вторичных фурилкарбинолов из галоидмагнийорганических соединений и фурфурола и проводили их изомеризацию в этиловые эфиры соответствующих γ-кетокислот. В связи с относительной ограниченностью литературных данных по изомерным превращениям вторичных алкилфурилкарбинолов нам пришлось обратить особое внимание на подбор оптимальных условий, при которых выходы продуктов изомеризации достигали максимальной величины. Ушаков и Кучеров [4], изомеризуя низкомолекулярные алкилфурилкарбинолы, применяли концентрацию хлористого водорода в спирте, равную 0,35—0,5%. Такая концентрация оказалась явно не достаточной для изомерных превращений высокомолекулярных карбинолов. Так, например, при изомеризации α-(7-метилгептил)фурилкарбинола с 0,3%-ным раствором хлористого водорода в спирте выход этилового эфира 6-метил-4-кетододекановой кислоты составлял всего 5,5%. Если же концентрацию HCl повысить до 8,5%, то выход продукта увеличивается до 50%. Чичибабин [3] также применял низкую концент-

рацию хлористого водорода независимо от строения исходного карбинола. Нами было замечено, что концентрацию хлористого водорода и продолжительность кипячения реакционной смеси необходимо изменять в зависимости от молекулярного веса и строения взятого алкилфурилкарбинола.

Как известно, все алкилфурилкарбинолы весьма ацидофобны, но все же устойчивость их по отношению к кислотам оказалась различной. Так, низкомолекулярные алкилфурилкарбинолы и карбинолы, содержащие четвертичный углеродный атом в боковой цепи, очень сильно осмолялись в спиртовом растворе хлористого водорода, и выходы продуктов изомеризации не превышали 30—40%, несмотря на то, что мы применяли самые различные условия реакции. Для изомеризации высокомолекулярных карбинолов нормального строения требуется повышенная концентрация хлористого водорода, поскольку при низком содержании хлористого водорода часть исходного продукта возвращается в неизменившемся виде. Так, нами было найдено, что при изомеризации α-децилфурилкарбинола в спиртовом растворе, содержащем 9,5% HCl, выход этилового эфира 4-кетопентадекановой кислоты достигает 60%. Если же концентрацию хлористого водорода уменьшить до 6%, то выход продукта изомеризации снижается до 30%. Слишком большая концентрация (13%) также снижает выход (до 46%) за счет увеличения смолообразования.

Своеобразной оказалась картина изомеризации трех взятых нами фурилкарбинолов, содержащих ароматический радикал в боковой цепи. Оказалось, что, по мере приближения фенильного радикала к гидроксильной группе в карбиноле, выходы продуктов изомеризации уменьшаются. Так, нам не удалось получить в сколько-нибудь заметном количестве кетоэфир при изомеризации α-фенилфурилкарбинола. Даже при минимальной концентрации хлористого водорода происходило почти полное осмоление продукта. Бензилфурилкарбинол способен к изомеризации с образованием этилового эфира бензиллевулиновой кислоты, хотя и с небольшим выходом (20% в расчете на кислоту), однако получить его в чистом виде нам не удалось вследствие загрязнений дибензилом, содержащимся в исходном карбиноле, и нейтральным продуктом неустановленного строения, образовавшимся при изомеризации.

Таблица

| Исходный α-фурилкарбинол | Концентрация HCl в % | Время кипячения в часах | Выход γ-кетоэфира в % |
|---|---|---|---|
| Метилфурилкарбинол | 0,2 | 3 | 38 |
| Этилфурилкарбинол | 0,35 | 3 | 48 |
| Пропилфурилкарбинол | 0,38 | 3 | 46,7 |
| Изопропилфурилкарбинол | 0,36 | 3 | 52 |
| Бутилфурилкарбинол | 0,35 | 3 | 49 |
| Втор. бутилфурилкарбинол | 0,35 | 3 | 64 |
| Изобутилфурилкарбинол | 0,3 | 3 | 46 |
| | 2,0 | 0,5 | 52 |
| Трет. бутилфурилкарбинол | 0,5 | 3 | 21 |
| | 4,0 | 0,5 | 38 |
| Амилфурилкарбинол | 0,5 | 3 | 38,5 |
| | 4,2 | 0,5 | 48 |
| Изоамилфурилкарбинол | 0,39 | 3 | 44 |
| Трет. амилфурилкарбинол | 0,2 | 3 | 6,6 |
| | 3,7 | 0,5 | 34,7 |
| Гептилфурилкарбинол | 3,2 | 0,5 | 49,6 |
| Октилфурилкарбинол | 5,3 | 0,5 | 47,5 |
| Втор. октилфурилкарбинол | 0,35 | 3 | 5,5 |
| | 8,5 | 0,5 | 50,0 |
| Децилфурилкарбинол | 6,3 | 0,5 | 30 |
| | 9,0 | 0,5 | 59,6 |
| | 12,7 | 0,5 | 46 |
| Бензилфурилкарбинол | 0,4 | 3 | 17* |
| | 4,0 | 0,5 | Полное осмоление |
| Фенилэтилфурилкарбинол | 0,35 | 3 | 47 |

* В процентах на кислоту.

В отличие от названных карбинолов α-фенилэтилфурилкарбинол, по нашим данным и по данным Кучерова [7], изомеризуется с выходом, достигающим 48%, как и обычный алкилфурилкарбинол.

На стр. 1109 приводится таблица, из которой можно видеть, как влияют концентрация хлористого водорода и продолжительность кипячения на выходы γ-кетоэфиров, получаемых при изомеризации алкил-(арил)-фурилкарбинолов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Получение некоторых α-фурилкарбинолов

**Втор.бутилфурилкарбинол.** К реактиву Гриньяра, приготовленному из 94 *г* Mg и 460 *г* 2-бромбутана в 1200 *мл* абсолютного эфира, при постоянном перемешивании и охлаждении до —10°, медленно прикапывают 260 *г* фурфурола в 300 *мл* абсолютного эфира. После этого реакционную смесь перемешивают при охлаждении в течение 40 мин. и затем кипятят 1,5—2 часа. Образовавшийся магниевый комплекс выливают в большое количество льда, выделившийся эфирный слой декантируют, а из оставшейся массы карбинол тщательно экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывают насыщенным раствором поташа, 40%-ным раствором бисульфита натрия и сушат над прокаленным поташом. После отгонки растворителя остаток дважды перегоняют в вакууме с дефлегматором. Получено 292 *г* втор.бутилфурилкарбинола; выход 70% в расчете на фурфурол; т. кип. 80—82 (4 *мм*); $n_D^{20}$1,4739; $d_4^{20}$0,9917; найдено *MR* 43,70; вычислено *MR* 43,79.

**Амилфурилкарбинол.** Аналогично предыдущему из 605 *г* бромистого амила, 145 *г* Mg и 335 *г* фурфурола в 2000 *мл* абсолютного эфира было получено 498 *г* (85%) карбинола с т. кип. 99—101° (3 *мм*); $n_D^{20}$1,4695; $d_4^{20}$0,9772; найдено *MR* 48,03; вычислено *MR* 48,41. Найдено: C 71,41; 71,24; H 9,50; 9,37%. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено: C 71,39; H 9,53%.

**Изоамилфурилкарбинол** [8] получен по-предыдущему из 527 *г* бромистого изоамила, 105 *г* Mg и 297 *г* фурфурола в 1600 *мл* абсолютного эфира с выходом 85%; т. кип. 94—94,5° (4 *мм*); $n_D^{20}$1,4695; $d_4^{20}$0,9745; найдено *MR* 48,41; вычислено *MR* 48,41.

**Трет.амилфурилкарбинол** получен аналогично из 176 *г* трет.хлористого амила, 60 *г* Mg и 120 *г* фурфурола в 1200 *мл* абсолютного эфира с выходом 69%. Ввиду нестойкости карбинола к нагреванию, перегонка его не проводилась. Продукт представлял собой слегка окрашенную густую жидкость с $n_D^{20}$1,4808.

**Гептилфурилкарбинол** был получен с выходом 88,3% из 564 *г* н.бромистого гептила, 110 *г* Mg и 249 *г* фурфурола в 2200 *мл* абсолютного эфира по методике, аналогичной вышеописанной, с той лишь разницей, что исходный реактив Гриньяра готовился при внешнем подогреве. После перегонки в вакууме с дефлегматором карбинол имел т. кип. 105—106° (2 *мм*); $n_D^{20}$1,4686; $d_4^{20}$0,9524; найдено *MR* 57,35; вычислено *MR* 57,64. Найдено: C 73,50; 73,31; H 10,47; 10,33%. $C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено: C 73,43; H 10,27%.

**Октилфурилкарбинол.** Аналогично предыдущему из 314 *г* н. бромистого октила, 64 *г* Mg и 116,4 *г* фурфурола в 1600 *мл* абсолютного эфира было получено 225 *г* (95,5%) октилфурилкарбинола с т. кип. 114—115 (3 *мм*); $n_D^{20}$1,4670; $d_4^{20}$0,9351; найдено *MR* 62,40; вычислено *MR* 62,25. Найдено: C 74,39; H 10,40%. $C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено: C 74,24; H 10,54%.

**Втор. октилфурилкарбинол** получен, аналогично предыдущему, из 300 *г* 2-бромоктана, 44 *г* Mg и 140 *г* фурфурола в 750 *мл* абсолютного эфира. Выход 75%. Ввиду нестойкости к нагреванию карбинол не перегонялся. После отгонки легких фракций в вакууме продукт представлял собой

желтоватую жидкость с $n_D^{20}$1,4660; $d_4^{20}$0,9233; найдено *MR* 63,08; вычислено *MR* 62,27.

**Децилфурилкарбинол.** Аналогично вышеописанному из 160 *г* н. децилбромида, 21 *г* Mg и 60 *г* фурфурола в 230 *мл* абсолютного эфира был получен децилфурилкарбинол с выходом 82%, После перегонки в вакууме [т. кип. 139—142° (2 *мм*)] карбинол закристаллизовался; т. пл. 32—33°. Найдено: С 75,20; Н 10,92%. $C_{15}H_{26}O_2$. Вычислено: С 75,59; Н 10,96%.

**Бензилфурилкарбинол** [9] был получен аналогично вышеописанному из 260 *г* хлористого бензила, 60 *г* Mg и 175 *г* фурфурола в 820 *мл* абсолютного эфира с выходом 31,5%. Карбинол представлял собой густую желтоватую жидкость с т. кип. 115—117° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5559; $d_4^{20}$ 1,1279; найдено *MR* 53,65; вычислено *MR* 54,65. Низкий выход карбинола объясняется, во-первых, образованием побочного продукта при гриньяровском синтезе дибензила (в количестве 10 *г* с т. пл. 51—53°), во-вторых, неустойчивостью самого карбинола к нагреванию [10]. Коэффициент преломления карбинола менялся в довольно широких пределах: $n_D^{20}$ 1,5549 ÷ 1,5609.

**Фенилэтилфурилкарбинол** [11] получался аналогично из 620 *г* β-фенилэтилбромида, 82 *г* магния и 248 *г* фурфурола в 1650 *мл* абсолютного эфира в количестве 480 *г* (92%) с т. кип. 149—152° (3,5 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5548.

## Получение этиловых эфиров γ-кетокислот

**Этиловый эфир 4-кетогексановой кислоты** [3,4]. Раствор 215 *г* метилфурилкарбинола [12] [т. кип. 76—77° (23 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4793] в 820 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 0,2% кипятят 3 часа на водяной бане, после чего спирт на ²/₃ отгоняют, а остаток выливают в насыщенный раствор поташа, и продукт экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над прокаленным поташом. После отгонки растворителя продукт дважды перегоняют в вакууме с полметровым дефлегматором. Получено 116,5 *г* (38%) этилового эфира 4-кетогексановой кислоты с т. кип. 76—77° (3 *мм*) и $n_D^{20}$ 1,4330, что соответствует литературным данным.

**Этиловый эфир 4-кетогептановой кислоты** [3]. Получен аналогично предыдущему из 317 *г* этилфурилкарбинола [12,13] [т. кип. 70—72° (8 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4744] в 1160 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 0,35% с выходом 48%; т. кип. 96—98° (4 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4312; $d_4^{20}$ 0,9780; найдено *MR* 45,60; вычислено *MR* 45,43.

**Этиловый эфир 4-кетооктановой кислоты.** Аналогично предыдущему при кипячении в течении 3 час. 279 *г* пропилфурилкарбинола [12] [т. кип. 103—104 (25 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4770] в 850 *мл* спиртового раствора хлористого водорода 0,38% концентрации получено 173 *г* (46,7%) этилового эфира 4-кетооктановой кислоты с т. кип. 93—94° (2,5 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4340; $d_4^{20}$ 0,9640; найдено *MR* 50,31; вычислено *MR* 50,05.

**Этиловый эфир 6-метил-4-кетогептановой кислоты** [4]. Из 235 *г* изопропилфурилкарбонила [12] [т. кип. 74—75° (11 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4725] в 850 *мл* спиртового раствора HCl концентрации 0,35% по вышеописанному получено 159 *г* этилового эфира 6-метил-4-кетогептановой кислоты с т. кип. 80—81° (3 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4293; $d_4^{20}$ 0,9585; найдено *MR* 50,11; вычислено *MR* 49,93; выход 52%.

**Этиловый эфир 4-кетононановой кислоты** [7]. Из 336 *г* бутилфурилкарбинола [12,13] [т. кип. 98—100° (5 *мм*); $n_D^{18}$ 1,4728] в 1200 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 0,35% получено 213 *г* (49%) кетоэфира с т. кип. 111—113° (5 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4367, что соответствует литературным данным.

**Этиловый эфир 6-метил-4-кетооктановой кислоты.** Аналогично вышеописанному при кипячении в течение 3 час. 292 *г* втор. бутилфурилкарбинола в 1100 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 0,35% получено 250 *г* (64%) соответствующего γ-кетоэфира с т. кип. 110—111° (4 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4342; $d_4^{20}$ 0,9546; найдено *MR* 54,61; вычислено *MR* 54,66. Найдено: С 65,87; 65,64; Н 10,18; 10,40%. $C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено: С 65,96; Н 10,06%.

**Этиловый эфир 7-метил-4-кетооктановой кислоты** [7]. Получен аналогично из 425 *г* изобутилфурилкарбинола [12] [т. кип. 79—80° (4 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4685] в 1500 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 2% с выходом 52%; т. кип. 90—91° (3 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4330, что соответствует литературным данным.

**Этиловый эфир 6,6-диметил-4-кетогептановой кислоты** [4]. Раствор 179 *г* трет. бутилфурилкарбинола [4] (вследствие неустойчивости к нагреванию карбинол не перегонялся; $n_D^{20}$ 1,4807) в 570 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 4% кипятят в течение 0,5 часа. После обычной обработки и двукратной перегонки получен этиловый эфир 6,6-диметил-4-кетогептановой кислоты с выходом 38%; т. кип. 88—89° (3,5 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4346; $d_4^{20}$ 0,9523; найдено *MR* 54,83; вычислено *MR* 54,66.

**Этиловый эфир 4-кетодекановой кислоты.** 190 *г* амилфурилкарбинола растворяют в 450 *г* абсолютного спирта и насыщают 20 *г* сухого хлористого водорода (по привесу). Затем реакционную массу кипятят 0,5 часа и обрабатывают, как описано выше. После двукратной перегонки получено 116 *г* γ-кетоэфира (48%) с т. кип. 115—116° (3 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4370; $d_4^{20}$ 0,9440; найдено *MR* 59,55; вычислено *MR* 59,28. Найдено: С 67,34; 67,23; Н 10,30; 10,45%. $C_{12}H_{22}O_3$. Вычислено: С 67,26; Н 10,35 %.

**Этиловый эфир 8-метил-4-кетононановой кислоты.** Из 250 *г* изоамилфурилкарбинола в 900 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 0,39% после 3-часового кипячения получено 140 *г* этилового эфира 8-метил-4-кетононановой кислоты (44%) с т. кип. 112—114° (3 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4373; $d_4^{20}$ 0,9432; найдено *MR* 59,55; вычислено *MR* 59,28. Найдено: С 67,67; 67,65; Н 10,37; 10,58%. $C_{12}H_{22}O_3$. Вычислено: С 67,26; Н 10,35%.

**Этиловый эфир 6,6-диметил-4-кетооктановой кислоты.** Из 145 *г* трет. амилфурилкарбинола в 300 *мл* спиртового раствора хлористого водорода 3,7% концентрации после кипячения в течение 0,5 часа и обработки было получено 64 *г* (34,7%) γ-кетоэфира с т. кип. 95—97° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4410; $d_4^{20}$ 0,9562; найдено *MR* 59,19; вычислено *MR* 59,28. Найдено: С 67,44; Н 10,35%. $C_{12}H_{22}O_3$. Вычислено: С 67,29; Н 10,35%.

**Этиловый эфир 4-кетододекановой кислоты.** Аналогично предыдущему из 316 *г* гептилфурилкарбинола в 700 *мл* спиртового раствора HCl концентрации 3,2% было получено 194 *г* (49,6%) кетоэфира с т. кип. 131—133° (2 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4403; $d_4^{20}$ 0,9317; найдено *MR* 68,59; вычислено: *MR* 68,52. Найдено: С 69,47; 69,72, Н 10,93; 10,94.% $C_{14}H_{26}O_3$. Вычислено: С 69,38; Н 10,83%.

**Этиловый эфир 4-кетотридекановой кислоты** был получен аналогично описанному выше из 126 *г* н. октилфурилкарбинола в 400 *мл* спиртового раствора хлористого водорода 5,3% концентрации в количестве 73 *г* (47,5%) с т. кип. 145—146° (3 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4430; $d_4^{20}$ 0,9256; найдено *MR* 73,43; вычислено *MR* 73,14. Найдено: С 70,49; 70,69; Н 11,24; 11,16%. $C_{15}H_{18}O_3$. Вычислено: С 70,29; Н 11,01%.

**Этиловый эфир 6-метил-4-кетододекановой кислоты.** По вышеописанной методике при кипячении в течение 0,5 часа 200 *г* втор. октилфурилкарбинола в 600 *мл* спиртового раствора HCl концентрации 8,5% было получено 122 *г* (50%) кетоэфира с т. кип. 123—125° (1 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4411; $d_4^{20}$ 0,9232;

найдено *MR* 73,23; вычислено *MR* 73,135. Найдено: С 69,98; 69,99; Н 10,95; 10,90%. $C_{15}H_{28}O_3$. Вычислено: С 70.29; Н 11,01%.

**Этиловый эфир 4-кетопентадекановой кислоты.** Аналогично предыдущему был получен из 50 *г* н.децилфурилкарбинола в 120 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 9,5% с выходом 59,6%. Этиловый эфир 4-кетопентадекановой кислоты представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 25—27° (кристаллизуется после двукратной перегонки); т. кип. 166—167° (2,5 *мм*). Найдено: С 72,15; 71,94; Н 11,52; 11,58%. $C_{17}H_{32}O_3$. Вычислено: С 71,78; Н 11,34%.

**6-Фенил-4-кетогексановая кислота.** Раствор 59 *г* бензилфурилкарбинола в 200 *мл* спиртового раствора HCl концентрации 0,4% кипятят 3 часа на водяной бане. После обычной обработки и двукратной перегонки получено 38,4 *г* продукта с т. кип. 127—129° (1,5 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4898; $d_4^{20}$ 1,0311, который омыляют раствором 27 *г* KOH в 250 *мл* метилового спирта при кипячении в течение 2 час. Остаток после отгонки растворителя выливают в воду, отделившийся верхний слой неомыленного продукта экстрагируют эфиром, сушат поташом и перегоняют в вакууме: т. кип. 140—141° (1 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4826; $d_4^{20}$ 1,0194. Найдено: С 71,09; 71,13; Н 9,22; 9,40%.

Водный раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой, выделившийся желтый осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей воды. Получено 6 *г* 6-фенил-4-кетогексановой кислоты с т. пл. 93—94°. Найдено: С 69,69; 69,73; Н 6,72; 6,42%. $C_{12}H_{14}O_3$. Вычислено: С 69,92; Н 6,72%.

**Этиловый эфир 7-фенил-4-кетогептановой кислоты** [7]. По методике, описанной выше, при кипячении в течение 3 час. 280 *г* фенилэтилфурилкарбинола в 1000 *мл* спиртового раствора хлористого водорода концентрации 0,35% было получено 162 *г* (47%) кетоэфира с т. кип. 166—169° (3 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5010, что соответствует литературным данным.

## ВЫВОДЫ

1. Изучены условия изомерного превращения некоторых алкил-(арил) фурилкарбинолов в спиртовом растворителе хлористого водорода.
2. Выходы продуктов изомеризации существенно зависят от строения исходных фурилкарбинолов, а также от концентрации хлористого водорода.
3. Получено и охарактеризовано 17 алкил-(арил)фурилкарбинолов и 17 этиловых эфиров γ-кетокислот, большая часть которых в литературе не описана.

Отдел химии
Башкирского филиала АН СССР

Поступило
14.XI.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Dietrich, C. Paal, Ber. **20**, 1086 (1887).
2. C. Harries, Ber. **31**, 37 (1897); W. Marcwald, Ber. **20**, 2813 (1887); E. A. Kehrer, E. Hafacker, Liebigs Ann. Chem. **294**, 1605 (1897); E. A. Kebrer, P. Igler, Ber. **32**, 1176 (1900); J. Thile, H. Landers, Liebigs Ann. Chem. **369**, 300 (1909); R. Pummerer, W. Gump, Ber. **56**, 999 (1923).
3. А. Е. Чичибабин, Chem. Ind. **27**, 563 (1932).
4. М. И. Ушаков и В. Ф. Кучеров, Ж. общ. химии **14**, 1080 (1944).
5. K. Lewies, J. Chem. Soc. **1957**, 531; L. Birkofer, R. Dutz, Angew. Chem., **11**, 395 (1957).
6. Труды II и III сессий по химии серу- и азотсодержащих соединений встречающихся в нефтях и нефтепродуктах, Уфа, 1958.
7. В. Ф. Кучеров, Ж. общ. химии **20**, 1885 (1950).
8. V. Grignard, Ann de l'univ. de Lyon, Heft 6, 1—116 (1901); Chem. Zbl. **11**. 622 (1901).
9. Д. М. Марко и К. А. Пьянков, Уч. зап. Молотовского гос. ун-та, **3**, № 4, 9 (1939).
10. R. Woodword, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1478 (1940).
11. M. R. Paal, Compt. rend. **202**, 854 (1936).
12. F. Peters, R. Fisher, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2079 (1930).
13. J. Piers, R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1098 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ, Н. И. ЕРШОВ и Б. А. КАЗАНСКИЙ*

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

## СООБЩЕНИЕ 10. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ КОНТАКТА НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В настоящей работе исследовалось влияние ряда факторов на протекание реакции полимеризации этилена над описанными нами ранее [1] никелевыми контактами: температуры, времени контакта и длины слоя катализатора. Аппаратура и порядок проведения опытов оставались прежними [2]. Длительность каждого опыта составляла 5—6 час.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Влияние температуры реакции.** Результаты работы пропиточного формиатного контакта 124 состава NiO — алюмосиликат (таблетированный) [3] представлены в табл. 1. Длина слоя контакта 16 *см*. Опыты

Таблица 1

| Номер опыта | Температура опыта в °С | Количество прореагировавшего этилена в % | Выход бутилена в % | | Выход высших углеводородов в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена |
| 1—2 | 200 | 42,8—13,2 | 21,8—0,5 | 51,6—3,6 | 2,7—2,1 | 5,1—16,1 |
| 3* | 100 | 19,4 | 1,1 | 5,6 | 0,0 | 0,0 |
| 4*—5 | 100—150 | 25,3—17,2 | 0,6—0,0 | 2,4—0,0 | 0,0—0,0 | 0,0—0,0 |
| 6—7 | 200—250 | 19,6—19,1 | 0,0—0,0 | 0,0—0,0 | 0,0—0,0 | 0,0—0,0 |
| 8—9 | 250—300 | 28,6—1,4 | 8,8—1,4 | 30,7—5,7 | 1,5—0,0 | 5,4—0,0 |
| 10*—11 | 300 | 39,6—12,7 | 11,6—2,5 | 29,4—20,0 | 2,9—0,3 | 7,5—2,9 |

* Перед этим опытом контакт регенерировался в токе воздуха при 440° в течение 4 час.

по полимеризации этилена проводились при 100, 150, 200, 250 и 300° при времени контакта 12 сек. На этом контакте при 200° в первые 5 час. работы конверсия этилена была 43%, выход бутилена составлял 21,8% от пропущенного и 51,6% от прореагировавшего этилена. Однако в последующие 5 час. конверсия упала до 13,2%, а выход бутилена был весьма мал. После регенерации в токе воздуха при 440° контакт был мало активен при 100°; после вторичной регенерации контакт не проявлял активности при 100—200°, однако при 250—300° реакция полимеризации этилена в небольшой степени шла. После новой регенерации конверсия уже составляла почти 40% при выходе бутилена 11,6% от пропущенного этилена. Катализатор при этом вел себя малоизбирательно в отношении димеризации. Сравнение опытов 9 и 10 показывает, что при предварительном пропускании этилена над

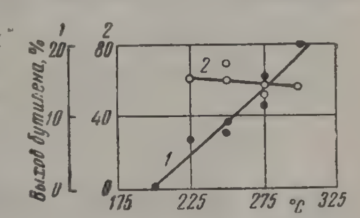
Таблица 2

| Номер опыта | Температура в °C | Время контакта в секундах | Количество прореагировавшего этилена в % | Выход бутилена в % | | Выход высших углеводородов в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена |
| 1 | 200 | 17,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 2 | 215 | 15,5 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 3 | 230 | 15,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 4 | 250 | 15,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 5 | 300 | 6,0 | 30,0 | 18,3 | 62,0 | 5,2 | 17,7 |
| 6* | 250 | 6,4 | 35,0 | 22,1 | 63,2 | 6,0 | 17,0 |
| 7* | 225 | 8,2 | 28,0 | 15,6 | 68,0 | 3,0 | 13,5 |
| 8* | 225 | 7,3 | 11,3 | 7,3 | 64,3 | 1,8 | 16,0 |

* Перед этим опытом контакт регенерировался в струе воздуха при 450° в течение 5 час.

контактом при более низкой температуре реакция не идет, а контакт отравляется.

В табл. 2 приведены данные, полученные в опытах с осажденным аммиаком из нитрата никеля контактом 234 состава NiO — алюмосиликат (мелкосферический) [4]; длина слоя 7 *см*. Как видно из табл. 2, контакт 234 при температурах 200—250° и времени контакта 16—17 сек. был совершенно не активен; при 300° и времени контакта 6 сек. конверсия этилена составляла 30%, выходы димера от пропущенного и прореагировавшего этилена равнялись соответственно 18,3 и 62%. Производительность контакта составляла 133 *г/л·час*. После регенерации и снижения температуры до 250° активность и селективность остались теми же. После регенерации и снижения температуры до 225° конверсия упала до 23%, а выходы димера — до 15,6 и 68,0% соответственно. Из табл. 2 при сравнении результатов опытов 4 и 6 видно, что и в этом случае при предварительном пропускании этилена над контактом при сравнительно более низких температурах реакция не идет, а контакт отравляется.




Фиг. 1. Зависимость скорости полимеризации этилена от температуры:

1 — выход бутилена в процентах от пропущенного этилена; 2 — то же в процентах от прореагировавшего этилена

В табл. 3 и на фиг. 1 представлены результаты работы контакта 238, представлявшего собой смесь тонкоизмельченного мелкосфериче-

Таблица 3

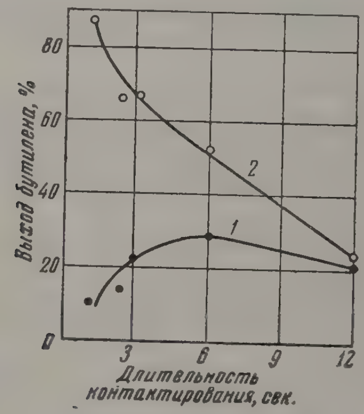
| Номер опыта | Температура реакции в °C | Количество прореагировавшего этилена в % | Выход бутилена в % | | Выход высших углеводородов в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена |
| 1 | 200 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 2 | 225 | 10,4 | 6,4 | 61,5 | 2,1 | 20,0 |
| 3 | 250 | 12,6 | 7,5 | 60,0 | 2,1 | 16,8 |
| 4 | 250 | 7,1 | 3,4 | 48,0 | 1,6 | 22,2 |
| 5 | 250 | 21,7 | 14,5 | 68,1 | 5,3 | 25,0 |
| 6 | 250 | 14,3 | 9,5 | 66,6 | 3,2 | 22,1 |
| 7 | 275 | 26,6 | 15,3 | 57,6 | 5,3 | 21,1 |
| 8 | 275 | 20,5 | 10,9 | 53,3 | 4,5 | 22,1 |
| 9 | 300 | 35,0 | 20,0 | 57,1 | 8,7 | 24,8 |

Таблица 4

| Номер контакта | Время контакта в секундах | Количество прореагировавшего этилена в % | Выход бутилена в % | | Выход высших углеводородов в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена |
| 241 | 4,9 | 13,0 | 7,4 | 56,5 | 3,0 | 24,2 |
| 243 | 7,0 | 50,2 | 28,5 | 56,8 | 10,7 | 21,3 |
| 252 | 3,5 | 12,5 | 9,8 | 78,9 | 3,2 | 26,3 |
| 237 | 5,5 | 36,2 | 21,1 | 58,3 | 7,9 | 21,8 |

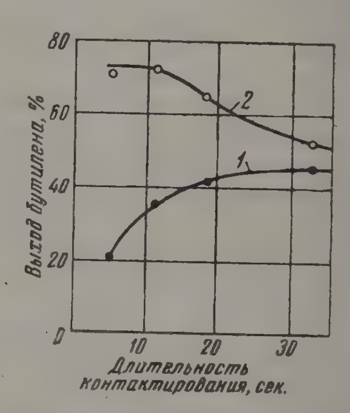
ского алюмосиликата с силикатом никеля, по составу и приготовлению подобного контакту 237, описанному в предыдущем сообщении [5]; длина слоя 6 *см*. Контакт активировался в токе воздуха при 300° в течение 1 часа и регенерировался после каждого опыта в токе воздуха при 450° в течение 5 час. Опыты проводились при времени контакта 7—8 сек. Контакт 238 при 200° не активен; при 225° активность мала. Несколько большая активность наблюдается при 250°, а оптимальный интервал температуры 275—300°.

**Влияние времени контакта на реакцию.** Нами изучалось влияние времени контакта на протекание реакции полимеризации этилена.




Фиг. 2. Влияние времени контакта на протекание полимеризации этилена в присутствии пропиточного контакта:

*1* — выход бутилена в процентах от пропущенного этилена; *2* — то же в процентах от прореагировавшего этилена




Фиг. 3. Влияние времени контакта на протекание полимеризации этилена в присутствии осажденного контакта:

*1* — выход бутилена в процентах от пропущенного этилена; *2* — то же в процентах от прореагировавшего этилена

В табл. 4 приведены данные за первые 5 час. работы контактов 243, 237, 252, описанных ранее [5], и контакта 241. Все эти контакты являются образцами катализатора, представляющего собой мелкодисперсную смесь силиката никеля с алюмосиликатом (мелкосферическим). В этих опытах, проведенных при 300°, следует сравнивать между собой данные, полученные с контактами 241 и 243, имеющими один и тот же состав, и отдельно данные, полученные с контактами 252 и 237, также имеющими одинаковый состав. В этих опытах менялась объемная скорость путем изменения линейной скорости. Диаметр трубки и объем контакта не менялись. Последний составлял 5 *мл*.

В табл. 5 и на фиг. 2 представлены результаты работы формиатного пропиточного контакта, носителем которого служил таблетированный алюмосиликат (для тритинга) [3]. Объемная скорость изменялась путем применения 1, $^1/_2$, $^1/_4$ и т. д. порции контакта, т. е. изменением

Таблица 5

| Номер | | Объем контакта в мл | Время контакта в секундах | Температура в °С | Количество прореагировавшего этилена в % | Выход бутилена в % | | Выход высших углеводородов в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| контакта | опыта | | | | | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена |
| 100 | 1—2 | 10 | 12 | 300 | 89,0—57,5 | 21,6—36,7 | 24,2—63,9 | 35,2—13,0 | 39,5—22,6 |
| 130 | 1—2 | 5 | 6 | 300 | 56,0—32,9 | 30,4—20,2 | 52,4—60,8 | 3,0—2,9 | 5,1—8,8 |
| 141 | 1—2 | 2,5 | 3 | 300 | 34,5—19,9 | 23,0—13,0 | 67,0—69,5 | 6,0—2,7 | 17,2—13,8 |
| 131 | 1—2 | 2,5 | 2,5 | 250 | 18,8—10,1 | 12,6—12,3 | 63,2—81,2 | 2,4—2,8 | 12,1—18,6 |
| 137 | 1—2 | 1,0 | 1,2 | 250 | 11,1—2,1 | 9,8—4,3 | 88,7—23,3 | 2,2—1,7 | 19,6—9,2 |

Таблица 6

| Номер | | Объем контакта в мл | Время контакта в секундах | Количество прореагировавшего этилена в % | Выход бутилена в % | | Выход высших углеводородов в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| контакта | опыта | | | | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена |
| 255-1 | 1—2* | 30 | 32,5 | 87,7—80,0 | 46,2—43,8 | 52,6—54,8 | 23,8—20,7 | 27,2—25,9 |
| 255-2 | 1—2* | 15 | 18,0 | 64,8—59,5 | 42,3—39,1 | 65,3—65,8 | 12,2—11,9 | 18,8—20,0 |
| 255-3 | 1—2* | 10 | 11,6 | 50,2—35,9 | 36,5—28,2 | 72,6—78,6 | 9,0—6,0 | 18,0—16,8 |
| 255-4 | 1 | 5 | 6,2 | 30,0 | 20,9 | 70,4 | 3,9 | 13,3 |

* Перед этим опытом контакт регенерировался в токе воздуха при 450° в течение 1 часа.

Таблица 7

| Номер | | Объем контакта в мл | Время контакта в секундах | Количество прореагировавшего этилена в % | Выход бутилена в % | | Выход высших углеводородов в % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| контакта | опыта | | | | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена | от пропущенного этилена | от прореагировавшего этилена |
| 122 | 1—2 | 10 | 1,3 | 80,8—16,0 | 32,4—9,1 | 40,2—56,4 | 24,6—6,0 | 30,5—37,2 |
| 138 | 1—2 | 2,5 | 2,6 | 50,0—15,6 | 29,0—6,9 | 61,0—44,2 | 4,2—2,0 | 8,9—12,8 |
| 143 | 1—2 | 1,0 | 1,2 | 32,0—18,2 | 17,8—3,7 | 56,0—20,5 | 5,1—2,9 | 16,0—15,8 |

объема загруженного катализатора. Опыты проводились при 300° (контакты 100, 130, 141) и 250° (контакты 131 и 137).

В табл. 6 и на фиг. 3 приведены результаты работы осажденного из нитрата никеля аммиаком катализатора 255, носителем которого служил силикагель КСК (образец 3) с добавкой $Al_2O_3$ [6]. Катализатор испытывался при 300°. Все четыре образца контакта 255 были одного приготовления и отличались лишь своим объемом. Линейная скорость газа сохранялась в этих опытах постоянной.

В табл. 7 приведены результаты работы пропиточного формиатного катализатора, у которого носителем служил мелкосферический алюмосиликат. В этих опытах линейная скорость газа оставалась постоянной; менялся объем контакта, температура реакции была 300°.

Из табл. 4 видно, что с увеличением времени контакта в 1,4—1,8 раз путем изменения линейной скорости степень превращения этилена возрастает в 3—3,7 раз, а выход бутилена в процентах от пропущенного этилена — в 2—4 раза. При времени контакта 3,5 сек. выход димера от прореагировавшего этилена составлял 79%, в то время как при времени контакта 5,5 сек.— всего ~60%. При уменьшении времени контакта и сохранении линейной скорости постоянной наблюдается тенденция к понижению степени превращения этилена: 89,0—57,5% при времени контакта 12 сек., 56,0—32,8% при 6 сек. и 34,5—19,9% при 3 сек. Аналогичным образом меняется и выход димера на пропущенный этилен соответственно. Производительность катализатора в отношении димера возрастает с уменьшением времени контакта. Из табл. 6 и 7 видна та же тенденция, причем с уменьшением времени контакта при сохранении линейной скорости возрастает также выход димера от прореагировавшего этилена. Из полученных дан- температур является 275—300°.

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры на реакцию полимеризации этилена в присутствии никелевых катализаторов разных способов приготовления. При времени контакта 6—7 сек. оптимальным интервалом температур является 275—300°.

2. Исследовано влияние изменения времени контакта при сохранении и без сохранения постоянной линейной скорости исходного газа и показано, что уменьшение времени контакта ведет к уменьшению степени превращения этилена и повышению избирательности действия контакта в отношении реакции димеризации. Оптимальное время контактирования составляет примерно 2,5 сек.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, ч. II, Изд. АН СССР, М., 1955.
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 111.
3. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 703.
4. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 920.
5. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 926.
6. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 115.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

*Т. Н. ШКУРИНА, Ф. Д. АЛАШЕВ, В. К. ЗВОРЫКИНА и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ*

# СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА И НИКОТИНА

## СООБЩЕНИЕ 4. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ N-ОКИСЕЙ НИКОТИНА И N-МЕТИЛАНАБАЗИНА *

В N-окисях двутретичных аминов типа никотина связь с кислородом осуществляется за счет атомов азота различной химической природы. Указанная особенность находит свое отражение в их химическом поведении [2], в частности, в различной степени устойчивости двух N→O связей по отношению к восстановительным агентам [3]. В связи с этим представляло интерес изучить более подробно некоторые физические свойства подобных N-окисей, в особенности те, которые можно было бы связать с их реакционноспособностью или использовать для индикации этих соединений. В настоящем сообщении охарактеризованы ультрафиолетовые спектры поглощения N-окисей никотина и N-метиланабазина, позднее будут опубликованы результаты полярографических и некоторых других измерений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сравнимых данных мы решили вновь промерить спектр никотина, ранее описанный в ряде исследований [4, 5]. В воде в спирте он имеет полосу поглощения с максимумом при 260 $м\mu$, положение которого сохраняется в кислой среде, но с тем отличием, что молярный коэффициент поглощения несколько возрастает (фиг. 1, табл. 1).

Таблица 1

| Растворитель | $\lambda_{max}$ в $м\mu$ | $\lg \varepsilon_{max}$ | Авторы |
|---|---|---|---|
| Вода | 260 | 3,43 | Наши данные** |
| Этанол | 260 | 3,45 | » » |
| 0,1 *N* раствор HCl в этаноле | 260 | 3,70 | » » |
| 0,1 *N* раствор HCl в воде | 260 | 3,73 | » » |
| Этанол | 260 | 3,48 | Сеткина, Данюшевский, Гольдфарб [4] |
| Этанол | 260 | 3,37 | Лаури, Гор [5] |

Спектр поглощения Pl-N-окиси никотина, несущей кислород на пирролидиновом атоме азота, как это можно было предвидеть, не отличается от спектра самого никотина (фиг. 2, табл. 2).

Иные отношения можно отметить при сопоставлении спектров поглощения никотина и его Py-N-окиси. В этом случае наблюдается не-

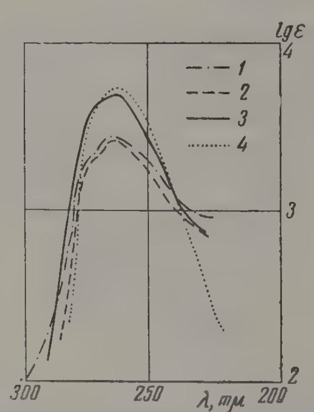
* Сообщение 3 см. [1].
** Спектры получены на спектрофотометре СФ-4.

значительный сдвиг максимума полосы поглощения в видимую область и сильное возрастание $\varepsilon_{max}$. В связи с вышесказанным уже не является неожиданным тот факт, что спектр поглощения Pl, Py-диокиси никотина ничем не отличается от спектра Py-моноокиси.

Таблица 2

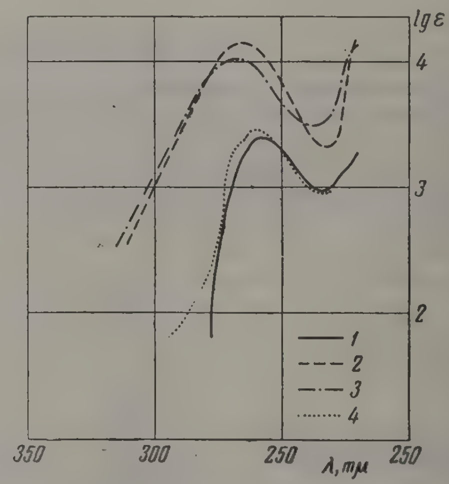
| Соединение | Формула | $\lambda_{max}$ в $m\mu$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lg \varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|---|---|
| Pl-N-окись никотина | | 260 | 2 512 | 3,40 |
| Py-N-окись никотина | | 266 | 14 130 | 4,15 |
| Pl,Py-диокись никотина | | 268 | 10 230 | 4,01 |

Таким образом, в тех случаях, когда неподеленная пара электронов азота пиридинового кольца связывается атомом кислорода с образованием молекулы N-окиси, наблюдается значительное повышение интенсивности поглощения, между тем как при образовании в кислой среде икотиниевого иона $\varepsilon_{max}$ возрастает в значительно меньшей степени.




Фиг. 1. Кривые поглощения никотина:

*1* — в этаноле; *2* — в воде; *3* — в 0,1 *N* спиртовом растворе HCl; *4* — в 0,1 *N* водном растворе HCl




Фиг. 2. Кривые поглощения:

*1* — Pl-N-окиси никотина; *2* — Py-N окиси никотина; *3* — Pl, Py-диокиси никотина; *4* — никотина (в этаноле)

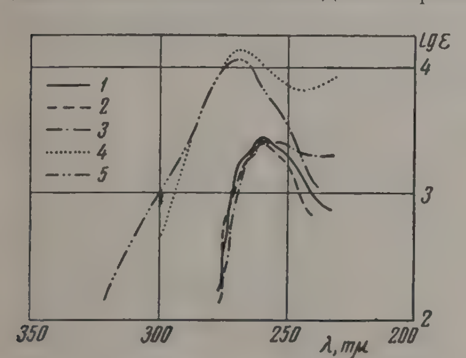
Здесь, следовательно, отношения складываются так же, как в случае пиридина и его N-окиси. Джаффе [6] видит объяснение этому факту в том, что N-окись пиридина представляет собой более длинную сопряженную систему, чем пиридиниевый ион. Вполне возможно, что подобное включение кислорода в цепь сопряжения и влечет за собой уже упомянутую большую устойчивость N→O связи пиридинового кольца по отношению к восстановителям.

Таблица 3

| Соединение | Формула | $\lambda_{max}$ в m μ | max | lg $\varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|---|---|
| Анабазин | | 260* | 2 741 | 3,44 |
| N-Метиланабазин | | 260 | 2 486 | 3,40 |
| Pi-N-окись N-метиланабазина | | 254<br>260<br>266 | 2 570<br>2 690<br>1 990 | 3,41<br>3,43<br>3,30 |
| Py-N-окись N-метиланабазина | | 268 | 13 260 | 4,12 |
| Pi,Py-диокись N-метиланабазина | | 268 | 11 600 | 4,06 |

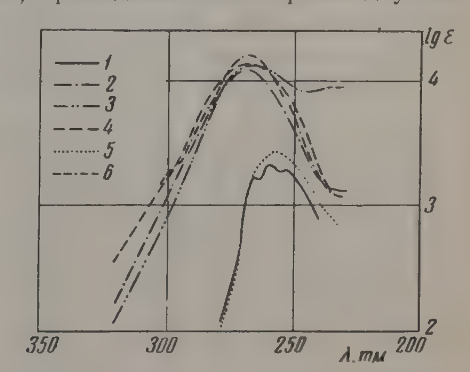
* Литературные данные см. [7].

Картина поглощения анабазина, N-метиланабазина и N-окисей N-метиланабазина в этаноле иллюстрируется фиг. 3 и табл. 3. Здесь мы видим почти полное совпадение кривых, принадлежащих первым двум из




Фиг. 3. Кривые поглощения:

1 — анабазина; 2 — N-метиланабазина; 3 — Pi-N-окиси N-метиланабазина; 4 — Py-N-окиси N-метиланабазина; 5 — Pi, Py-диокиси N-метиланабазина (в этаноле)




Фиг. 4. Кривые поглощения дихлоргидратов:

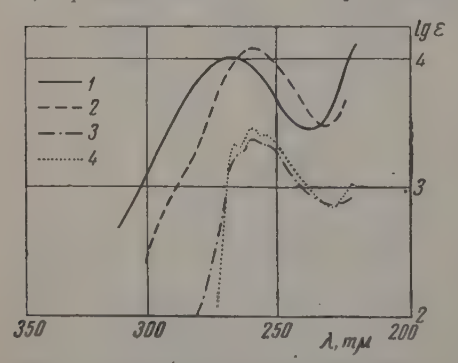
1 — Pi-N-окиси N-метиланабазина, 2 — Py-N окиси N-метиланабазина; 3 — Pi,Py-диокиси N-метиланабазина; 4 — Py-N-окиси никотина, 5 — Pi-N-окиси никотина; 6 — Pi,Py-диокиси никотина (в этаноле)

этих соединений и Pi-N-окиси N-метиланабазина. Py-N-окись и Pi, Py-диокись N-метиланабазина в полном согласии с тем, что наблюдается в случае аналогичных N-окисей никотина, дают полосу поглощения с $\lambda_{max}$, несколько сдвинутой в сторону длинных волн, и $\varepsilon_{max} \sim 1,3 \cdot 10^4$

Таблица 4

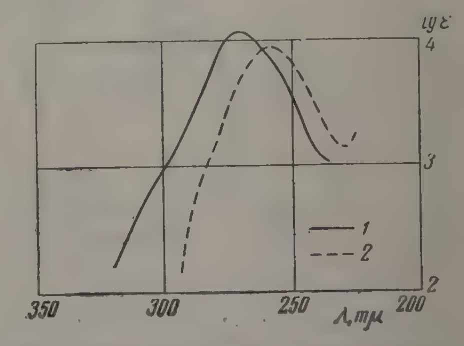
| Соединение | Формула | $\lambda_{max}$ | $\varepsilon_{max}$ | $\lg \varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|---|---|
| Pi-N-окись N-метиланабазина, дихлоргидрат | ·2HC | 254<br>260<br>266 | 2 000<br>2 230<br>1 700 | 3,30<br>3,35<br>3,23 |
| Py-N-окись N-метиланабазина, дихлоргидрат | ·2HCl | 268 | 12 400 | 4,09 |
| Pi,Py-диокись N-метиланабазина, дихлоргидрат | ·2HCl | 268 | 14 000 | 4,15 |
| Pl-N-окись никотина, дихлоргидрат | ·2HCl | 259 | 2 818 | 3,45 |
| Py-N-окись никотина, дихлоргидрат | ·2CHl | 268<br>221 | 12 590<br>7 943 | 4,10<br>3,90 |
| Pl,Py-диокись никотина, ди хлоргидрат | ·2HCl | 268<br>220 | 15 850<br>12 590 | 4,20<br>4,10 |

— $1,1 \cdot 10^4$ соответственно для моно- и диокиси. Таким образом, в этих случаях наблюдается уже отмеченный выше характер влияния кислорода, присоединенного к пиридиновому атому азота.




Фиг. 5. Кривые поглощения Pi, Py-диокиси и Pl-N-окиси никотина:

*1* и *3* — в спирте; *2* и *4* — в воде

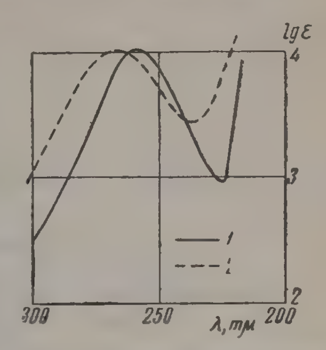



Фиг. 6. Кривые поглощения Pi, Py-диокиси N-метиланабазина:

*1* — в спирте; *2* — в воде

Фиг. 4 и табл. 4 дают представление о спектрах поглощения (в этаноле) дихлоргидратов всех охарактеризованных N-окисей. Как и в случае свободных оснований, здесь наблюдается почти полное совпадение $\lambda_{max}$ и $\varepsilon_{max}$ для всех соединений, у которых присутствует N→O связь

в пиридиновом кольце, с одной стороны, и для N-окисей «жирного» типа, с другой. Влияние растворителя на ультрафиолетовые спектры поглощения диокисей никотина и N-метиланабазина и Pl-N-окиси никотина обнаруживается при рассмотрении фиг. 5 и 6. Можно видеть, что замена этанола водой приводит к некоторому смещению полос поглощения в сторону коротких волн в диокисях никотина и N-метиланабазина. Некоторые исследователи [8], наблюдавшие подобный эффект для N-окисей ряда пиридина, относят его за счет образования водородной связи между молекулой N-окиси и молекулой воды или спирта. Из того факта, что подобное смещение не наблюдается в случае Pl-N-окиси никотина, следует, что сдвиг, имеющий место в спектре Pl, Py-диокиси, обусловлен водородной связью, образованной N→O группировкой пиридиновой части молекулы.




Фиг. 7. Кривые поглощения Pl, Py-диокиси никотина:

Аналогичный указанному сдвиг в сторону коротких волн, как видно из фиг. 7, наблюдается и при рассмотрении кривых поглощения Pl, Py-диокиси никотина в водном 0,1 *N* растворе соляной кислоты — по сравнению с этанолом. В этом случае смещение связано с образованием соли типа

$$\left[\;\text{Py(N–OH)}\!-\!\text{C}_4\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)\text{OH}\;\right]^{++}\;2\text{Cl}^-$$

Образование соли за счет N-окисной связи пирролидинового кольца в Pl-N-окиси никотина, как и следовало ожидать (см. табл. 1), не приводит к подобному смещению.

## ВЫВОДЫ

Из сопоставления данных ультрафиолетовых спектров никотина, N-метиланабазина и их N-окисей следует, что характер поглощения соединений, обладающих N-окисной группировкой в ароматической или в гидрированной части молекулы, хотя и не отличается значительно, все же достаточно специфичен, чтобы провести между ними различие.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.XII.1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Жукова, М. С. Кондакова и Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 743.
2. E. Ochiai, J. Organ. Chem. **18**, 534 (1953).
3. Я. Л. Гольдфарб и В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 748; В. К. Зворыкина, Ф. Д. Алашев и Я. Л. Гольдфарб, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 788.
4. О. Н. Сеткина, Я. Л. Данюшевский и Я. Л. Гольдфарб, Ж. общ. химии **18**, 132 (1948).
5. T. M. Lowry, H. K. Gore, J. Chem. Soc. **1931**, 319.
6. H. H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4451 (1955).
7. R. H. Linnel, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1391 (1954).
8. N. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 224, 255 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ, В. В. БАРЗЫКИН и А. Г. МЕРЖАНОВ

## ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ ДИНИТРОКСИДИЭТИЛНИТРАМИНА В УСЛОВИЯХ ЧИСТО КОНВЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

При тепловом взрыве важную роль играет не только кинетика химической реакции, но и теплопередача в окружающую среду. Особое значение вопросы теплопередачи приобретают при изучении теплового взрыва жидких и расплавленных взрывчатых веществ. Как было показано ранее [1], при этом имеет место сложный конвективный перенос тепла, при котором тепло передается как в результате теплопроводности, так и непосредственным перемещением конечных объемов жидкости. Предельными случаями являются чисто кондуктивная теплопередача и чисто конвективная теплопередача, при которой тепло отводится настолько интенсивно, что отсутствует распределение температур по объему жидкости. Эти предельные случаи обычно и рассматриваются при построении теории теплового взрыва; их экспериментальное осуществление представляет интерес как отправной пункт для детального изучения сложной конвективной теплопередачи. Конвективный предельный случай может быть осуществлен интенсивным перемешиванием вещества. Заметим, что добившись отсутствия распределения температур, мы тем самым удовлетворим основному допущению существующей нестационарной теории теплового взрыва, согласно которому температура во всем реакционном объеме одинакова, а весь градиент температуры локализован в стенке сосуда. Поэтому в этом случае можно ожидать хорошего совпадения теории с экспериментом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В наших опытах применялась разработанная авторами ранее [1] методика определения критических условий теплового взрыва, дополненная устройством для перемешивания веществ (фиг. 1). Опыты проводились в стеклянных сосудах различных диаметров. Мешалки изготавливались из нержавеющей стали, так как специальными кинетическими опытами было показано, что скорость разложения исследовавшегося вещества не зависит от добавок нержавеющей стали. В целях предотвращения искажения поверхности перемешиваемого вещества ось мешалки помещалась не в центре сосуда, а на расстоянии $^1/_3$ диаметра от стенки. Отсутствие распределения температур в веществе достигалось подбором соответствующих скоростей мешалки. В выбранном диапазоне скоростей разогрев вещества не зависел от скорости мешалки.

Поскольку при чисто конвективной теплопередаче все термическое сопротивление приходится на стенку, существенное значение приобретает величина коэффициента теплопередачи через стенку сосуда. Значения коэффициентов теплопередачи определялись нами принятым в теплофизике методом создания искусственного источника тепла в условиях, близких к условиям проведения эксперимента. Эти значения хорошо совпали с рассчитанными по формуле $\alpha = \frac{\lambda_{ст}}{d_{ст}}$, где $\lambda_{cm}$ — коэффициент теплопроводности стекла; $d_{cm}$ толщина стенки. Температурная зависимость $\alpha$, определенная этим же методом, также совпадает с расчетной.

Динитроксидиэтилнитрамин (дина) [2—5] является удобным объектом для исследования теплового взрыва в жидкой фазе; его температура плавления 52,5°. Разложение дины проходит по уравнению первого порядка [5]. Дина обладает малым конденсированным остатком: введенная нами ранее [6, 7] глубина изменения объема при полном разложении

$$\mu = \frac{V_{нач} - V_{ост}}{V_{нач}} = 0,95.$$

Это приводит к тому, что член теплоприхода в уравнении теплового баланса имеет такой же вид, как и при реакции нулевого порядка. В самом деле, скорость тепловыделения в единице объема равна [7]

$$q = \frac{Q}{1-\mu\eta} \cdot \frac{d\eta}{dt},$$

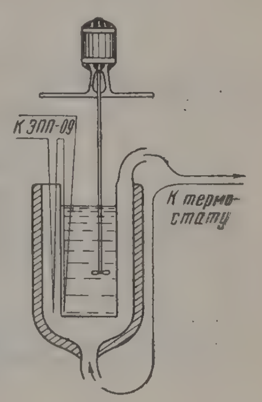
где $Q$ — тепловой эффект реакции; $\eta$ — глубина превращения. В нашем случае

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT_0}} \cdot e^{\theta} (1-\eta),$$

где $k_0$ — предэкспонент; $E$ — энергия активации; $\theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0)$ — разогрев; $T_0$ — температура на внешней поверхности стенки. Отсюда видно, что при $\mu \to 1$.

$$q = Qk_0 e^{-\frac{E}{RT_0}} \cdot e^{\theta},$$

т. е. тепловыделение в единице объема идет по закону нулевого порядка. Таким образом, дина при чисто конвективной теплопередаче является той простейшей моделью, для которой была создана теория теплового взрыва Семенова [8, 9], так как в этом случае основные положения этой теории — нулевой порядок реакции и отсутствие распределения температур — выполняются.




Фиг. 1.

В наших опытах температура на внешней стенке сосуда $T_0$ задавалась циркулирующим теплоносителем (глицерин), который термостатировался с точностью $\pm 0{,}1°$. Величина разогрева вещества измерялась медь-константановой термопарой, один спай которой в стеклянном капилляре помещался в вещество, а другой — в термостат. Изменение разогрева во времени записывалось потенциометром ЭПП-09. Как уже было показано выше, скорость тепловыделения в единице объема для дины не зависит от глубины превращения, поэтому можно ожидать формы кривых разогрев — время, близкой к теоретической для реакции нулевого порядка, т. е. за быстрым увеличением разогрева до определенной величины должен следовать участок, на котором разогрев не зависит или во всяком случае слабо зависит от времени. Это хорошо подтвердилось на опыте. Критические температуры определялись обычным методом [1] с точностью $\pm 0{,}5°$. Опыты по определению критических условий были проделаны для 5 различных диаметров. Результаты сведены в таблицу. Для этих же диаметров значения критических температур были рассчитаны по формуле Семенова [8]

$$\frac{E}{RT_0^2} Qk_0 e^{-\frac{E}{RT_0}} = \frac{\alpha S}{V \cdot e}$$

здесь $S$ — площадь поверхности; $V$ — объем вещества; $\alpha$ — коэффициент теплоотдачи; $R$ — газовая постоянная. Как видно из таблицы, получено хорошее совпадение теории с экспериментом. Расхождение не превышает двух градусов. Значение энергии активации ($E = 45000$ *кал/М*) предэкспонент ($k_0 = 3{,}8 \cdot 10^{18}$ 1/сек.) теплового эффекта ($Q = 950$ *кал/см*$^3$) определялись нами из данных по кинетике тепловыделения [5].

Представляет интерес не делавшееся ранее сравнение критического разогрева с теоретическим значением $\Delta T = \frac{RT_0^2}{E}$. Как видно из таблицы, экспериментальные

Таблица

| Диаметр заряда $d$ в *см* | Коэффициент теплопередачи сосуда $\alpha_{ст}$ в $\frac{кал}{см^2 \cdot град \cdot сек}$ | Отношение длины к диаметру $\frac{l}{d}$ | Масса заряда $m$ в *г* | Критическая т. в °C: расчетн. | Критическая т. в °C: из опыта | Предвзрывной разогрев в °C: расчетный $\Delta T = \frac{RT_0^2}{E}$ | Предвзрывной разогрев в °C: из опыта |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,2 | $1{,}15 \cdot 10^{-2}$ | 1 | 259 | 152 | 152 | 7,95 | 9 |
| 4,9 | $1{,}2 \cdot 10^{-2}$ | 2 | 264 | 154 | 153 | 8,05 | 8 |
| 3,75 | $1{,}05 \cdot 10^{-2}$ | 2 | 110 | 156 | 158 | 8,1 | 8 |
| 3,65 | $1{,}15 \cdot 10^{-2}$ | 2 | 105 | 157 | 159 | 8,15 | 10 |
| 3,2 | $1{,}35 \cdot 10^{-2}$ | 2 | 72 | 160 | 162 | 8,25 | 9 |

результаты хорошо согласуются с расчетными. Кроме того, методом численного интегрирования был рассчитан период индукции в критическом опыте (для $d=6{,}2$ *см* при $T_0=152°$). Получено хорошее совпадение: период индукции из опыта $t_{\text{инд}}=13$ мин., расчетный $t_{\text{инд}}=14$ мин.

### ВЫВОДЫ

1. Разработана методика изучения теплового взрыва жидких и расплавленных взрывчатых веществ при чисто конвективной теплопередаче.

Изучены критические условия теплового взрыва дины (динитроксидиэтилнитрамина). Показано хорошее совпадение экспериментально определенных значений температур и разогревов с рассчитанными по теории Семенова.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
6.X.1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов и Ф. И. Дубовицкий, Докл. АН СССР 128, 1238 (1959).
2. W. G. Chute, K. G. Herring, L. E. Toombs, G. F. Wright, Canad. J. Research, 26, 89 (1948).
3. M. Kirsh, G. Papinean-Counture, C. A. Winkler, Canad. J. Research, 26, 435 (1948).
4. G. S. Myers, G. F. Wright, Canad. J. Research, 26, 257 (1948).
5. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, В. В. Барзыкин и Г. Б. Манелис, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 1126.
6. Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис и А. Г. Мержанов, Докл. АН СССР 121, 668 (1958).
7. А. Г. Мержанов и Ф. И. Дубовицкий, Докл. АН СССР 124, 362 (1058).
8. Н. Н. Семенов, Z. phys. Chem. 48, 571 (1928).
9. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, Л., 1934.

---

*Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ, Ю. И. РУБЦОВ, В. В. БАРЗЫКИН и Г. Б. МАНЕЛИС*

## КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИНИТРОКСИДИЭТИЛНИТРАМИНА

Термическое разложение нитросоединений представляет собой сложный процесс, состоящий из совокупности большого числа элементарных актов. В большинстве случаев значительную роль играет автокатализ конечными продуктами реакции, как конденсированными, так и газовыми. Вследствие сложного механизма протекания процесса и неодинакового влияния конечных продуктов данные, получаемые различными методами, при проведении реакции в различных условиях, часто не сходятся между собой. С общетеоретической точки зрения представляет значительный интерес изучение возможно более простых по своим кинетическим закономерностям реакций с применением разных методов. Это позволит на максимально простых моделях подойти к изучению механизма распада. Динитроксидиэтилнитрамин (дина) [1—3]

$$\begin{matrix} O_2NO—CH_2—CH_2 & \\ & \rangle N—NO_2 \\ O_2NO—CH_2—CH_2 & \end{matrix}$$

обладает сравнительно несложной структурой, и по аналогии с этилендинитрамином [4] можно было ожидать простых кинетических закономерностей при разложении в жидкой фазе (т. пл. 52,5°).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

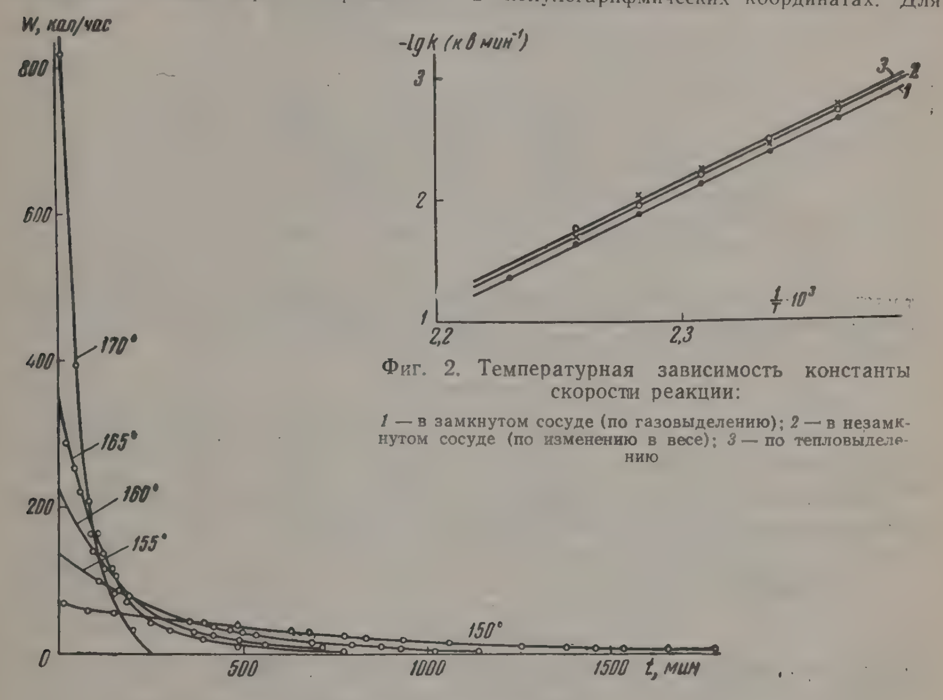
В настоящей работе изучалась кинетика разложения дины тремя различными методами: по газовыделению, по изменению в весе и по тепловыделению. Опыты проводились в интервале температур 150—170°. При изучении кинетики по газовыделению применялась та же методика, что и ранее [5] (стеклянная вакуумная установка, определение нарастания давления компенсационным методом). Опыты проводились

в сосуде объемом $V = 100$ $см^3$ с навесками 0,1 г. Кинетические кривые хорошо описываются уравнением первого порядка

$$\frac{d\eta}{dt} = k(1-\eta),$$

где $\eta$ — глубина превращения; $k$ — константа скорости; $t$ — время. Кинетические кривые очень хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах $\lg(1-\eta)$, $t$. При полном разложении в пересчете на 1 г исходного вещества выделяется 925 $см^3$ газа при 1 *атм* и 160°.

Для изучения кинетики по изменению в весе брались навески 0,5 г. Условия разложения обеспечивали изотермичность протекания реакции. Кинетические кривые в этом случае также хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах. Для




Фиг. 1. Скоростные кривые тепловыделения

Фиг. 2. Температурная зависимость константы скорости реакции:

*1* — в замкнутом сосуде (по газовыделению); *2* — в незамкнутом сосуде (по изменению в весе); *3* — по тепловыделению

изучения кинетики тепловыделения дины был применен двойной калориметр, описанный ранее [6]. Опыты проводились в интервале температур 150—170°. Скоростные кривые тепловыделения показаны на фиг. 1. Общий тепловой эффект реакции термического разложения находился путем численного интегрирования полученной скоростной кривой. Полученные величины теплоты реакции термического разложения дины показаны в таблице. Как видно из таблицы, тепловой эффект реакции медленно увеличивается с ростом температуры, возрастая приблизительно на 6% в диапазоне 150—170°. Следует заметить, что величина теплового эффекта реакции при 170° определена с точностью 4—5%, так как из-за высокой начальной скорости реакции приходится экстраполировать значительный участок кривой. Как видно из фиг. 1, скорость тепловыделения при термическом разложении дины уменьшается в ходе реакции, а максимум скорости тепловыделения достигается в самом начале реакции. Таким образом, автокаталитическое разложение, характерное для многих ВВ, у дины отсутствует.

Для всех опытов была рассчитана удельная скорость $W_{уд} = \frac{W}{1-\eta}$, где $\eta$ — глубина превращения определяется через скорость тепловыделения следующим образом:

$$\eta = \frac{\int_0^t \frac{Q}{dt}\,dt}{\int_0^\infty \frac{dQ}{dt}\,dt}$$

Расчеты показали, что $W_{уд}$ во всем интервале температур не зависит от $\eta$. Это подтверждает, что реакция идет по первому порядку и $W_{уд}$ является константой разложения. Все три метода дают незначительно отличающиеся значения констант скорости (см. таблицу).

Температурная зависимость константы скорости реакции показана на фиг. 2 в координатах $\lg k, \frac{1}{T}$, откуда видно, что энергия активации, определяемая всеми

Таблица

| Температура в °С | $k \cdot 1/мин \cdot 10^3$ | | | Тепловой эффект реакции $Q$ в *кал/г* |
|---|---|---|---|---|
| | по газовыделению | по изменению веса | по тепловыделению | |
| 150 | 2,07 | 1,8 | 1,65 | 680 |
| 155 | 4,14 | 3,4 | 3,53 | 688 |
| 160 | 7,29 | 5,96 | 5,65 | 691 |
| 165 | 14,3 | 15,0 | 8,95 | 711 |
| 170 | 27,0 | 17,0 | 20,0 | 720 |
| Значение предэкспонента $k_0$ сек.$^{-1}$ | $4,8 \cdot 10^{18}$ | $4,1 \cdot 10^{18}$ | $3,8 \cdot 10^{18}$ | |

тремя различными методами: по газовыделению, по изменению в весе, по тепловыделению одинакова ($E = 45000$ *кал/М*). Значения предэкспонента, рассчитанные для каждого способа отличаются незначительно (см. таблицу).

## ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика термического разложения динитроксидиэтилнитрамина тремя различными методами: по газовыделению, по изменению в весе, по тепловыделению.

2. Реакция протекает по первому порядку. Получены значения констант скорости. Рассчитано значение энергии активации и предэкспонента.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
6.X.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Chute, K. G. Herring, L. E. Toombs, G. F. Wright, Canad. J. Research, **26**, 89 (1948).
2. M. Kirsh, G. Papineau-Counture, C. A. Winkler, Canad. J. Research, **26**, 435 (1948).
3. G. S. Myers, G. F. Wright, Canad. J. Research, **26**, 257 (1948).
4. A. J. B. Robertson, Trans. Faraday Soc. **44**, 677 (1948).
5. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов и Ф. И. Дубовицкий, Ж. физ. химии (в печати).
6. Л. Н. Гальперин, Ю. Ф. Колесов и Ю. И. Рубцов, Передовой научно-технический и производственный опыт (в печати).

---

*Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДОМ КИСЛОТНОСТИ ФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Ранее было высказано предположение, что каталитическая активность трехзамещенного фосфата кальция в парофазных реакциях дегидратации [1], гидролиза [2] и гидратации [3] обусловлена его кислой природой. Это подтверждается тем, что фосфат катализирует реакции, которые в жидкой фазе ускоряются кислотами, и может быть дезактивирован поташом [1], едкой щелочью или органическими основаниями [4]. Кислотные свойства полностью замещенного фосфата кальция, по-видимому, обусловлены наличием в его составе химически связанной воды $[Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O]$, и его структура схематически изобразится формулой

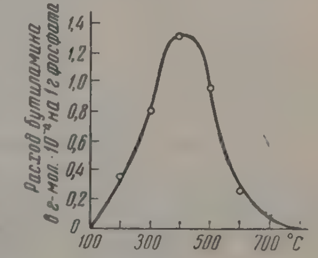
```
      O
Ca—O  P  OH
    O
Ca<      >O
    O
    O
Ca<    >P—OH
    O
```

Следовательно, должна наблюдаться тесная взаимозависимость между кислотностью, каталитической активностью и температурой, при которой обезвоживается катализатор — кристаллогидрат. В этой связи в настоящей работе количественно изучалась кислотность фосфатного катализатора и ее зависимость от температуры прокаливания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор приготовлялся действием водного раствора хлористого кальция на разбавленный раствор диаммонийфосфата в присутствии аммиака при 40°. Кислотность катализатора определялась по методу Джонсона, точность которого ±5% [5]. Порошок фосфата (100—200 меш) тщательно промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы $Ca^{\cdot\cdot}$, $Cl'$ и $PO_4'''$, обычно адсорбирующиеся на катализаторе в процессе его приготовления и мешающие титрованию, затем помещался в лодочку, сушился при 100—110° в реакционной трубке, обогреваемой электропечью, и прокаливался в течение 4 час. при определенной температуре. Титрование катализатора проводилось в пробирке объемом 10—15 *мл* с притертой пробкой. Порошок прокаленного катализатора (0,5—1,0 *г*) быстро вносился в предварительно взвешенную пробирку, последняя герметично закрывалась и взвешивалась. К катализатору прибавлялось 5 *мл* раствора индикатора (2 *мг* *p*-диметиламиноазобензола в 100 *мл* сухого изооктана), пробирку закрепляли на быстроходной качалке и встряхивали. При этом индикатор адсорбировался и белый порошок катализатора окрашивался в красный цвет. Для количественного определения кислотности катализатора в пробирку постепенно, небольшими порциями по 0,05—0,1 *мл*, прибавлялся 0,1 *N* раствор н.бутиламина в сухом изооктане. Через 1—5 час. встряхивания, по мере ослабления окраски катализатора, снова прибавлялся бутиламин и пробирка снова встряхивалась. Нейтрализация считалась завершенной, когда полностью исчезало красное окрашивание. Титрование образца продолжалось в течение 12—18 час. Постепенное прибавление амина сводит к минимуму возможную адсорбцию основания на некислых участках поверхности катализатора и предупреждает возможное перетитрование. После окончания титрования осадку давали отстояться, раствор сливался и титровался избыточный амин 0,05 *N* раствором трихлоруксусной кислоты в изооктане. Обычно уже после прибавления 2—3 капель кислоты появлялось красное окрашивание, что указывает на относительно небольшой избыток введенного амина. Даже следы влаги искажают результаты титрования, занижая расход амина. В наших опытах одновременно, в одних и тех же условиях, титровались три навески данного образца. Обычно получалась вполне удовлетворительная сходимость и брался средний результат.

**Определение кислотности фосфатного катализатора и ее изменение при прокаливании.** Оказалось, что тщательно промытый и хорошо просушенный при 100—110° катализатор не вызывает изменения цвета индикатора. После прокаливания при 200° он приобрел слабо-розовую окраску, а после прокаливания при 400° окрасился в ярко-красный цвет. Эти опыты показали, что поверхность катализатора действительно имеет кислые свойства. Далее изучалась зависимость кислотности катализатора от температуры его прокаливания в интервале 200—800° вышеописанным методом. Полученные результаты представлены на фиг. 1. Из фиг. 1 видно, что с повышением температуры расход амина возрастает и достигает максимального значения при 400°. Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 500, 600 и 700° приводит к все большему снижению расхода амина. Образец, прокаленный при 800°, вообще не изменяет цвета индикатора.




Фиг. 1. Влияние температуры прокаливания на кислотность фосфата

Представляется интересным сопоставить данные по зависимости кислотности и каталитической активности фосфата от температуры его прокаливания. Ранее было установлено, что активность фосфатного катализатора снижается: в реакции дегидратации этанола [1] в 5 раз после его прокаливания при 600—700° (1 час), в реакции дегидратации муравьиной кислоты [1] в 2 раза после его прокаливания при 800° (5 час.), а в реакции парофазного гидролиза хлорбензола [2] в 4—5 раз после прокаливания при 850° (2 час.). С другой стороны, как было показано Казаковым [6], в трехзамещенном фосфате кроме адсорбированной содержится 0,5 *M* прочно связанной

воды, удаляемой только после прокаливания при 400—800°. Таким образом, наблюдается симбатный ход зависимости кислотности и активности от температуры прокаливания фосфатного катализатора и от наличия в нем структурно связанной воды.

Можно предположить, что прокаливание фосфата при температурах ниже 400° приводит к освобождению его кислых участков от адсорбированной воды, блокирующей активную поверхность катализатора. Поэтому необезвоженный фосфат не изменяет окраски индикатора, а мало обезвоженный (при 200°) — слабо изменяет ее. Аналогичный факт известен для $Al_2O_3$, которая только после прокаливания в вакууме при 250° проявляет свои кислотные свойства и изменяет цвет индикатора [7]. Фосфат проявляет максимальную кислотность после его прокаливания при 400°, когда, вероятно, удаляется почти вся адсорбированная вода. Структурно связанная в молекуле фосфата вода обуславливает его кислые свойства. Удаление этой воды прокаливанием при температурах выше 500° приводит к снижению как кислотности, так и активности катализатора. Если принять, что один кислотный участок нейтрализуется одной молекулой бутиламина, то число активных центров будет: $A = 6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-4} = 7{,}8 \cdot 10^{19}$, где $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ — число граммолей бутиламина, израсходованного на нейтрализацию 1 *г* фосфата, прокаленного при 400°.

## ВЫВОДЫ

1. Определена кислотность трехзамещенного фосфата кальция индикаторным методом.
2. Отмечено сходство зависимости кислотности и каталитической активности фосфата от температуры его прокаливания.
3. Получено подтверждение предположения о кислотной природе активности фосфатного катализатора, обусловленной его структурно связанной водой.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.X.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин и А. М. Левит, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 652; **1952**, 163.
2. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1328; **1958**, 145.
3. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 512; **1958**, 1264.
4. Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Докл. АН СССР **124**, 849 (1959).
5. O. Johnson, J. Phys. Chem. **59**, 827 (1955).
6. А. В. Казаков, Труды второго совещания по экспериментальной минералогии и петрографии, Изд. АН, М.— Л., 1937, стр. 129.
7. Сиба, Этигодани, Доклад на 8-й годовой сессии Японской химической ассоциации, 1955.

---

*А. Н. ДРЕМИН и Г. А. АДАДУРОВ*

# ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ СМЕСЕЙ ТРОТИЛ — ГЕКСОГЕН

При помощи метода, изложенного в работе [1], измерены параметры детонационной волны в плоскости Чепмена — Жуге для смесей тротила с различным содержанием гексогена. При приготовлении смесей использовался размолотый тротил со средним размером частиц 0,1 *мм* и штатный гексоген. Диаметр зарядов 40 *мм*, длина вместе с взрывной линзой, формирующей плоский фронт, 85 *мм*. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице, где $\varrho_0$ — начальная плотность смеси; $D$ — скорость детонации; $U$ — скорость продуктов взрыва; $P$ — давление и $n$ — показатель политропы продуктов взрыва вблизи плоскости Чепмена — Жуге.

В работе [1] было показано, что $n$ не меняется с изменением начальной плотности взрывчатого вещества. Это означает, что значение $n$, наряду со скоростью детонации $D$, которая обычно легко измеряется различными методами, позволяет рассчитать все остальные механические параметры не только на фронте дотонационной волны, но и распределение этих параметров на некотором расстоянии за фронтом [2]. В данной работе установлено, что если известны показатели политропы продуктов взрыва троти-

Таблица

| Состав тротил/гексоген | $\rho_0$ в г/см³ | $D$ в км/сек | $U$ в км/сек | $P \cdot 10^9$ в барах | $n$ | $n_{ТГ}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 100/0* | 1,59 | 6,94 | 1,83 | 202 | 2,79 | — |
| 75/25 | 1,65 | 7,31 | 1,96 | 236 | 2,73 | 2,74 |
| 50/50 | 1,68 | 7,65 | 2,07 | 266 | 2,70 | 2,69 |
| 25/75 | 1,71 | 8,12 | 2,23 | 310 | 2,64 | 2,64 |
| 0/100* | 1,755 | 8,66 | 2,41 | 366 | 2,59 | — |

* Данные опубликованы в работе [1].

ла (Т) и гексогена (Г), то показатель политропы для смеси этих веществ вычисляется по формуле.

$$n_{ТГ} = x n_T + (1 - x)\, n_Г \qquad (1)$$

где $x$ — содержание тротила в процентах. В последнем столбце таблицы приведены значения $n_{ТГ}$, рассчитанные по формуле (1). Как видно из таблицы, эти значения хорошо совпадают с экспериментальными данными. По-видимому, полученный результат справедлив и для смесей других веществ.

## ВЫВОДЫ

Показатель политропы продуктов взрыва для смесей тротил — гексоген можно вычислить по известным значениям этого показателя для отдельных компонентов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
16.XI.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Дремин и П. Ф. Похил, Докл. АН СССР 128, 989 (1959).
2. К. П. Станюкович, Неустановившиеся движения сплошной среды, Гостехтеоретиздат, М. 1955 г.

---

*Б. А. АРБУЗОВ и В. И. НИКИТИНА*

# О ПРИСОЕДИНЕНИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА К ДИВИНИЛУ И ПИПЕРИЛЕНУ

Караш с сотрудниками [1] нашли, что четыреххлористый углерод под влиянием перекисных катализаторов или ультрафиолетового света присоединяется к олефинам. В статье Караша, Фримана и Урри [2] о присоединении трихлорбромметана к бутадиенсульфону в сноске указывается, что трихлорбромметан присоединяется к бутадиену на 15 — 20% в 1,2-положении и на 80 — 85% в 1,4-положении. В этой же статье авторы указывают, что при действии $CCl_4$ на бутадиенсульфон в присутствии перекиси бензоила получается 12% не содержащего серы аддукта, состоящего из смеси 1,1,1,5-тетрахлорпентена-2 и 1,1,1,3-тетрахлорпентена-1. Для этой фракции приводятся следующие данные: т. кип. 76 — 79° (5 *мм*); 127 — 129° (60 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5060. В английском патенте [3] приводится получение 1,1,1,5-тетрахлорпентена-3 при действии четыреххлористого углерода на бутадиенсульфон в присутствии перекиси бензоила. Для полученного продукта (выход 19% от теорет.) приводятся: т. кип. 129 — 130° (60 *мм*); $d_4^{25}$ 1,3778; $n_D^{25}$ 1,5068.

Нами были поставлены опыты присоединения четыреххлористого углерода к дивинилу и пиперилену под влиянием перекиси бензоила. Реакция проводилась при нагревании бутадиена с $CCl_4$ в автоклаве при 120 — 130° и сопровождалась сильным осмолением. Из продуктов реакции после разгонки были выделены три продукта. В очень небольшом количестве низкокипящий продукт с т. кип. 61—63 (7 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4874; $d_4^{20}$ 1,2110, отвечающий по анализу составу $C_5H_4Cl_2$ (вычислено Cl 52,6%; найдено Cl 52,4%). Вещество содержит группу $CH_2=CH—$, так как при озонировании дает формальдегид и является, очевидно, продуктом отщепления двух молекул хлористого водорода от получающегося при реакции продукта присоединения к бутадиену. Подробно вещество не исследовалось. Основным

продуктом реакции является 1,1,1,5-тетрахлорпентен-3 (выход ~ 15% от теорет.); т. кип. 83—84 (7 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5068; $d_4^{20}$ 1,3769; найдено *MR* 44,83; $C_5H_6Cl_4$ F. Вычислено *MR* 44,29.

Третий продукт (выход 6,4% от теорет.) имел т. кип. 132—134° (7 *мм*); $n_D^{20}$ 1,5111; $d_4^{20}$ 1,2480; найдено *MR* 62,94. $C_9H_{12}Cl_4$ $F_2$; вычислено *MR* 62,29; третий продукт являлся продуктом присоединения $CCl_4$ к двум молекулам бутадиена. Строение его, как 1,1,1,9-тетрахлорнонадиена-3,7, было доказано окислением перманганатом калия. При этом была выделена янтарная кислота. Образование 1,1,1,9-тетрахлорнонадиена-3,7 может быть представлено следующей схемой:

$$CCl_3^{\cdot} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\cdot} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\cdot} + CCl_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow CCl_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl + CCl_3^{\cdot}$$

В случае присоединения $CCl_4$ к пиперилену (смесь цис- и транс-изомеров) в чистом виде был выделен лишь один продукт (выход 12,5% от теорет.) с т. кип. 103—105° (15 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4960; $d_4^{20}$ 1,3086; найдено *MR* 49,58. $C_6H_8Cl_4$ F. Вычислено *MR* 48,91. Изучение строения этого продукта показало, что он является 1-хлор-4-метил-5,5,5-трихлорпентеном-2 (получение хлоруксусной кислоты при окислении его перманганатом калия); присоединение $CCl_4$ к пиперилену происходит, следовательно, в 1,4-положении

$$CCl_4 + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow CCl_3{-}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Присоединение $CCl_4$ к дивинилу.** Для реакции взято 100 *мл* дивинила, 400 *мл* $CCl_4$ и 3*г* перекиси бензоила. Реакция проводилась в автоклаве при 120—130° в течение 11 час. При вскрытии автоклава выделялось небольшое количество HCl, реакционная смесь была окрашена в темный цвет. Продукт реакции промывался водой, раствором щелочи и сушился над хлористым кальцием. После отгонки $CCl_4$ остаток перегонялся в вакууме. В результате нескольких разгонок было выделено:

1) продукт с т. кип. 61—63° (7 *мм*); вес 2,05 *г*; $n_D^{20}$ 1,4874; $d_4^{20}$ 1,2110; 2) продукт с т. кип. 83—84° (7 *мм*); вес 32,7 *г*; $n_D^{20}$ 1,5068; $d_4^{20}$ 1,3769; найдено *MR* 44,89. $C_5H_6Cl_4$ F. Вычислено 44,29; найдено Cl 67,90%; вычислено Cl 68,27%. 3) продукт с т.кип. 132—134 (7 *мм*); вес 10,12; $n_D^{20}$ 1,5111; $d_4^{20}$ 1,2480; найдено *MR* 62,94. $C_9H_{12}Cl_4$ $F_2$. Вычислено *MR* 62,29; найдено Cl 54,64%; вычислено Cl 54,20%.

**Присоединение $CCl_4$ к пиперилену.** Для реакции взято 120 *мл* пиперилена и 500 *мл* $CCl_4$ и 1 *г* перекиси бензоила. Реакция проводилась в автоклаве при 90—100° в течение 8 час. Обработка реакционной смеси такая же, как в случае дивинила.

В результате нескольких разгонок выделено: продукта с т. кип. 103—105° (15 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4960; $d_4^{20}$ 1,3006; найдено *MR* 49,58. $C_6H_8Cl_4$ F. Вычислено *MR* 48,91; найдено Cl 64,31%; вычислено Cl 63,96%. В остатке—105 *г* смолы.

**Определение строения 1,1,1,9-тетрахлорнонадиена-3,7 окислением перманганатом калия в нейтральной среде.** Для окисления взято 10 *г* исследуемого продукта и 32 *г* перманганата калия. К водной эмульсии продукта при энергичном перемешивании добавлялся небольшими порциями сухой перманганат калия. Новая порция присыпалась при полном обесцвечивании раствора. Выпавший осадок двуокиси марганца был отфильтрован и дважды прокипячен с водой. Фильтраты были соединены и упарены для получения концентрированного раствора солей. Раствор солей был подкислен до кислой реакции (по конго). При стоянии выпал белый осадок; он был отфильтрован, перекристаллизован из воды, образовались крупные кристаллы правильной формы с т. пл. 181—182°. Смешанная проба с янтарной кислотой имела т. пл. 182°.

**Определение строения 1,1,1,5-тетрахлор-2-метилпентена-3 окислением перманганатом калия в нейтральной среде.** Для окисления взято 10 *г* 1,1,1,5-тетрахлор-2-метилпентена-3 и 15 *г* перманганата калия. Окисление проводилось так же, как в предыдущем опыте, только фильтрат после упаривания и подкисления проэкстрагирован эфиром. Эфирная вытяжка высушена сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегонялся из небольшой колбы. Была выделена фракция 2,5 *г* с т. кип. 180—185°, которая закристаллизовалась. Температура плавления 60°, что соответствовало хлоруксусной кислоте. Смешанная точка плавления 61°.

### ВЫВОДЫ

1. Изучено присоединение четыреххлористого углерода к дивинилу и пиперилену.
2. Присоединение четыреххлористого углерода к дивинилу и пиперилену происходит в 1,4-положении.
3. В случае реакции четыреххлористого углерода с дивинилом выделен так же продукт взаимодействия двух молекул дивинила с одной молекулой четыреххлористого углерода.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
21.XI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1100 (1947).
2. M. S. Kharasch, M. Freiman, W. H. Urry, J. Organ. Chem. **13**, 570 (1948).
3. Chem. Abstrs, 7228 (1946); Англ. пат. 570869.

---

*В. А. ПОНОМАРЕНКО и Ю. П. ЕГОРОВ*

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ЧАСТОТЫ СВЯЗЕЙ Si—H и Si—D И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ СИЛИЛЬНЫХ ГРУПП

В ряде работ [1—4] мы уже отмечали зависимость колебательных частот связей Si—H и Si—D от природы атомов и групп, связанных с кремнием. Между колебательными частотами связей Si—H и суммой электроотрицательностей (по Горди) атомов, связанных с кремнием, как установили Смит и Ангелотти [5], не существует четкой общей зависимости. Значительно лучшие результаты в этом отношении может дать использование групповых электроотрицательностей. Один из методов определения групповых электроотрицательностей по колебательным частотам в 1958 г. предложил Уилмсхерст [6]. Однако он неиспользовал предложенное им эмпирическое уравнение

Таблица 1

| Кремнегидрид $R_3Si—H$ | $\nu^*_{Si-H}$ в $см^{-1}$ | Электроотрицательность группы $X_3Si$ | | Величина влияния атомов или органических радикалов, входящих в данную силильную группу | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | «эффект» $-X_c$ | по Уилмсхерсту [6] $-X$ | связь Si—R | значение |
| $Cl_3Si—H$ | 2258,3 | 2,234 | 2,242 | Si—Cl | 0,745 |
| $(C_6H_5)_3Si—H$ | 2126,0 | 2,103 | 2,100 | $Si—C_6H_5$ | 0,701 |
| $(CH_3)_2(C_6H_5)Si—H$ | 2120,5 | 2,097 | 2,092 | $Si—CH_3$ | 0,698 |
| $(CH_3)(F)_2Si—H$ | 2227,5 | 2,204 | 2,204 | Si—F | 0,753 |
| $(C_2H_5)_3Si—H$ | 2098,0 | 2,075 | 2,066 | $Si—C_2H_5$ | 0,692 |
| $Br_3Si—H$ | 2236,0 | 2,212 | 2,223 | Si—Br | 0,737 |
| $(C_3H_7)(Cl)_2Si—H$ | 2205,7 | 2,182 | 2,187 | $Si—C_3H_7$ | 0,693 |
| $(i\text{-}C_3H_7)(Cl)_2Si—H$ | 2199,9 | 2,176 | 2,180 | $Si—C_3H_7\text{-}i$ | 0,687 |
| $(C_6H_5)(H)_2Si—H$ | 2158,3 | 2,135 | 2,131 | Si—H | 0,717 |
| $(CH_2{=}CH)(C_6H_5)(CH_3)Si—H$ | 2123,8 | 2,101 | 2,095 | $Si—CH{=}CH_2$ | 0,702 |
| $(CH_2{=}CHCH_2)(Cl)_2Si—H$ | 2212,0 | 2,188 | 2,193 | $Si—CH_2—CH{=}CH_2$ | 0,699 |
| $(ClCH_2)(CH_3)(H)Si—H$ | 2156,0 | 2,133 | 2,127 | $Si—CH_2Cl$ | 0,717 |
| $(p\text{-}ClC_6H_4)(CH_3)(H)Si—H$ | 2144,7 | 2,121 | 2,120 | $Si—C_6H_4Cl\text{-}p$ | 0,706 |
| $(m\text{-}ClC_6H_4)(CH_3)(H)Si—H$ | 2142,0 | 2,119 | 2,117 | $Si—C_6H_4Cl\text{-}m$ | 0,704 |
| $(CH_3O)_3Si—H$ | 2203,2 | 2,179 | 2,182 | $Si—OCH_3$ | 0,726 |
| $(C_2H_5O)_3Si—H$ | 2196,0 | 2,174 | 2,177 | $Si—OC_2H_5$ | 0,724 |
| $(i\text{-}C_3H_7O)_3Si—H$ | 2190,8 | 2,172 | 2,173 | $Si—OC_3H_7\text{-}i$ | 0,722 |
| $(C_6H_{11})(C_6H_5)(H)Si—H$ | 2125,0 | 2,109 | 2,100 | $Si—C_6H_{11}$ | 0,684 |
| $(C_6H_{11})(Cl)_2Si—H$ | 2205,7 | 2,182 | 2,188 | $Si—C_5H_{11}$ | 0,693 |
| | | | | $Si—C_4H_9$ | (0,693)** |
| $(i\text{-}C_4H_9)(CH_3)(H)Si—H$ | 2135,0 | 2,112 | — | $Si—C_4H_9\text{-}i$ | 0,697 |

* Данные взяты из работы [5].
** Принято.

для определения электроотрицательностей силильных и гермильных групп. Как установлено нами, кремнегидриды не являются в этом отношении исключением. Об этом убедительно говорят данные табл. 1.

Если нанести полученные данные на график, то легко будет заметить, что все они с незначительными отклонениями расположатся вдоль прямой, уравнение которой имеет вид

$$\nu_{Si-H} = 1011 \cdot X_c \qquad (1)$$

Это преобразованное уравнение Уилмсхерста позволяет легко определить усредненные значения электроотрицательностей силильных групп по приведенным в табл. 1 частотам; они почти не отличаются от величин электроотрицательностей силильных групп, найденных по уравнению Уилмсхерста, но в противоположность последним позволяют при обратной задаче получать более точные значения колебательных частот. В отличие от групповых электроотрицательностей, по Уилмсхерсту ($X$),

Таблица 2

| Гидрид или дейтерид | $X_c$ | Частота связи Si—H в $см^{-1}$ | | Δ | Литературные ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| | | эксп.* | выч. | | |
| | | **Гидриды** | | | |
| $H_2SiCl_2$ | 2,207 | 2229,3 | 2231,3 | —2,0 | [4] |
| $(CH_3)_2(Cl)SiH$ | 2,141 | 2168,2 | 2164,6 | +3,6 | [4] |
| $(CH_3)_2SiH_2$ | 2,113 | 2135,2 | 2136,2 | —1,0 | [4] |
| $(C_6H_5)(Cl)_2SiH$ | 2,191 | 2212,3 | 2215,1 | —3,2 | [4] |
| $(C_6H_5)(CH_3)(Cl)SiH$ | 2,144 | 2170,2 | 2167,6 | +2,6 | [4] |
| $(C_6H_5)_2(CH_3)SiH$ | 2,100 | 2123,6 | 2123,1 | +0,5 | [4] |
| $(C_6H_5)(CH_3)SiH_2$ | 2,116 | 2140,7 | 2139,3 | +1,4 | [4] |
| $(C_6H_5)_2SiH_2$ | 2,119 | 2142,7 | 2142,3 | +0,3 | [4] |
| $(C_6H_5)_2(Cl)SiH$ | 2,147 | 2168,2 | 2170,6 | —1,6 | [4] |
| $(C_6H_5)_2(CH_2{=}CH)SiH$ | 2,104 | 2128,0 | 2127,1 | +0,9 | [4] |
| $(C_6H_5)(CH_2{=}CH)(Cl)SiH$ | 2,148 | 2169,5 | 2171,6 | —2,1 | [4] |
| $(C_2H_5)_2(CH_2{=}CH)SiH$ | 2,086 | 2108,3 | 2108,9 | —0,6 | [4] |
| $(C_2H_5)_2(Cl)SiH$ | 2,129 | 2152,7 | 2152,4 | +0,3 | [4] |
| $C_2H_5Si(Cl)_2H$ | 2,182 | 2205,8 | 2206,0 | —0,2 | [4] |
| $(C_2H_5)_2(CH_3)SiH$ | 2,082 | 2103,4 | 2104,9 | —1,5 | [4] |
| $(CH_3)(C_2H_5O)_2SiH$ | 2,140 | 2165,2 | 2163,5 | +1,7 | [4] |
| $(m\text{-}ClC_6H_4)SiH_3$ | 2,138 | 2162,6 | 2161,5 | +1,1 | [4] |
| $(CH_3)(Cl)_2SiH$ | 2,189 | 2213,5 | 2213,1 | +0,4 | [4] |
| $C_6H_{13}SiH_3$ | 2,127 | 2152 | 2150,4 | +1,6 | [1] |
| $(C_3H_7)_2SiH_2$ | 2,103 | 2127 | 2126,1 | +0,9 | [1] |
| $(C_6H_5)(Br)_2SiH$ | 2,175 | 2193 | 2198,9 | —4,1 | [7] |
| $(C_6H_5)(Br)SiH_2$ | 2,155 | 2177 | 2178,7 | —0,3 | [7] |
| $(C_6H_5)(C_2H_5)SiH_2$ | 2,110 | 2132 | 2133,2 | —1,2 | [7] |
| $(C_6H_5)(C_3H_7)SiH_2$ | 2,111 | 2132 | 2134,2 | —2,2 | [7] |
| $(C_6H_5)(C_4H_9)SiH_2$ | 2,111 | 2132 | 2134,2 | —2,2 | [7] |
| $(C_6H_5)(C_5H_{11})SiH_2$ | 2,111 | 2132 | 2134,2 | —2,2 | [7] |
| $(C_6H_5)(i\text{-}C_3H_7)SiH_2$ | 2,105 | 2129 | 2128,2 | +0,8 | [7] |
| $(C_6H_5)(C_6H_{13})SiH_2$ | 2,102 | 2129 | 2125,1 | +3,9 | [7] |
| $SiH_4$ | 2,151 | 2175 | 2174,7 | +0,3 | [1] |
| $Br_2SiH_2$ | 2,191 | 2219 | 2215,1 | +3,9 | [8] |
| $(CH_3)_3SiH$ | 2,094 | 2118 | 2117,0 | +1,0 | [9] |
| $(CH_3)(F)SiH_2$ | 2,168 | 2185 | 2191,8 | —6,8 | [10] |
| $(C_2H_5)_2SiH_2$ | 2,101 | 2130 | 2124,1 | +5,9 | [3] |
| $(C_2H_5)(CH_2{=}CH)SiH_2$ | 2,111 | 2136 | 2134,2 | +1,8 | [2] |
| $(CH_2{=}CHCH_2)_2(i\text{-}C_4H_9)SiH$ | 2,095 | 2120 | 2118,0 | +2,0 | [2] |
| $(CH_2{=}CHCH_2)_2(CH_3)SiH$ | 2,096 | 2125 | 2119,1 | +5,9 | [2] |
| | | **Дейтериды** | | | |
| $C_2H_5SiDCl_2$ | 2,182 | 1608 | 1604 | +4,0 | Данная работа (КРС) |
| $(C_2H_5)_2(CH_3)SiD$ | 2,082 | 1527 | 1528 | —1,0 | |
| $C_6H_{13}SiD_3$ | 2,127 | 1560** | 1561 | —1,0 | [3] |
| $(C_2H_5)_2SiD_2$ | 2,101 | 1548** | 1542 | +6,0 | [3] |
| $(C_2H_5)_3SiD$ | 2,075 | 1530 | 1523 | +7,0 | [3] |

* В спектрах КРС и ИКС.

** Среднее значение между симметричным и антисимметричным колебаниями.

их целесообразно назвать «эффективными» электроотрицательностями силильных групп ($X_c$), так как они хотя и выведены с учетом ничтожного эффекта массы силильной группы, однако в них он учитывается в меньшей степени, чем в групповых электроотрицательностях по Уилмсхерсту. В табл. 1 даны значения усредненных («эффективных») электроотрицательностей силильных групп. С другой стороны, это же уравнение позволяет определять колебательные частоты связей Si—H в других кремнегидридах, если известны электроотрицательности силильных групп. Последние можно легко найти, если рассматривать «эффективную» электроотрицательность силильной группы как сумму влияний трех атомов или органических радикалов, входящих в данную силильную группу. В табл. 1 представлены найденные таким образом, величины влияний соответствующих атомов и органических радикалов.

Используя данные табл. 1, можно легко определить «эффективную» электроотрицательность любой силильной группы, включающей данные атомы или органические группы. Подставляя их в уравнение (1), можно с достаточно высокой точностью определить искомое значение колебательной частоты связи Si—H. Об этом убедительно говорят данные табл. 2.

Как видно из табл. 2, для гидридов значения колебательных частот, найденные по предлагаемому эмпирическому уравнению (1), расходятся с экспериментальными значениями в среднем на $\pm 2$—$4$ *см*$^{-1}$. Это является вполне удовлетворительным, если учесть естественные расхождения в значениях экспериментальных частот, имеющиеся в литературе.

Для дейтеридов кремния (см. табл. 2) эмпирическое уравнение имеет тот же вид, отличаясь лишь коэффициентом

$$\nu_{\mathrm{Si-D}} = 734 \cdot X_c.$$

Эта же зависимость ($\nu = A \cdot X_c$) в принципе применима также к гидридам и дейтеридам германия [4], с тем лишь отличием, что для них значения $X_c$ будут, естественно, уже иными: для $Cl_3Ge$ — 2,127; $Br_3Ge$ — 2,085; $(CH_3)_2(C_2H_5)Ge$ — 1,991 и т. п.

## ВЫВОДЫ

Предложена простая эмпирическая зависимость, связывающая колебательные частоты связей Si—H и Si—D, Ge—H и Ge—D с электроотрицательностью силильных и гермильных групп.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.XI.1959
Дополнения внесены
16.I.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956,** 1243.
2. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957,** 310.
3. В. А. Пономаренко, Ю. П. Егоров и Г. Я. Взенкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958,** 54.
4. В. А. Пономаренко, Г. Я. Взенкова и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР, **122,** 405 (1958).
5. A. L. Smith, N. C. Angelotti, Spectrochim. acta, № 6, 412 (1959).
6. J. K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. **28,** 733 (1958).
7. M. C. Harvey, W. H. Nebergall, J. S. Peake, J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4555 (1954).
8. F. Francois, M. Buisset, Comp. rend **230,** 1946 (1950).
9. В. А. Колесова, З. В. Кухарская и Д. Н. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953,** 294.
10. E. A. V. Ebsworth, M. Onyszchuk, N. Sheppard, J. Chem. Soc. **1958,** 1453.

*В. И. ИВАНОВ, Н. Я. ЛЕНШИНА и В. С. ИВАНОВА*

## ВЛИЯНИЕ ПИРАНОВОГО ЦИКЛА НА КИСЛЫЙ ГИДРОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Вопросу химической природы слабых связей в реальной молекуле целлюлозы в последнее время уделяется большое внимание [1, 2]. Однако химическая природа кислоточувствительных связей однозначно пока не установлена. Литературные данные по исследованию влияния негидроксильных функций в глюкозном звене на устойчивость ацетальных связей в кислой среде немногочисленны. Известно, что карбоксильные группы в положении-6 [3—5], а также кетонные группы в положении-2 и 3 [6] в пирановом цикле заметно не ослабляют устойчивости ацетальных связей в кислой среде. Имея это в виду, было интересно изучить изменение устойчивости ацетальных связей в кислой среде в молекуле целлюлозы, содержащей фрагменты с разомкнутым пирановым циклом. С этой целью нами было проведено сравнительное исследование устойчивости ацетальных связей в кислой среде целлюлозы (I), диальдегид-(II), дикарбокси-(III) и диспиртцеллюлозы (IV)

(I) (II) (II, a)

(III) (III, a) (IV)

Следует отметить, что в литературе имеются отдельные указания о возможном влиянии функциональных групп у $C_2$ и $C_3$ атомов на устойчивость ацетальных связей в кислой среде [7—10], но детальных исследований в этом направлении проведено не было.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы диальдегид-, дикарбокси- и диспиртцеллюлозы получали известными в литературе методами [11—13]. Исследование проводили на образцах диальдегидцеллюлозы (11% CHO-групп) и полученных из нее препаратах диспиртцеллюлозы и дикарбоксицеллюлозы (10% COOH-групп). Об устойчивости исследуемых образцов в кислой среде судили по изменению в весе до и после гидролиза 1 *N* HCl при 20° (24 часа) и 98° (2 часа). Эксперементальные данные об устойчивости модифицированных целлюлоз приведены в таблице.

Таблица

**Данные об устойчивости модифицированных целлюлоз в кислой среде**

| Условия гидролиза | Потеря в весе в % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | диальдегидцеллюлоза | дикарбоксицеллюлоза | диспиртцеллюлоза | целлюлоза |
| 1*N* HCl | | | | |
| 20°, 24 часа | — | 0,5 | 26,3 | — |
| 98°, 2 часа | 28,0 | 30,0 | 30,0 | 0,5 |

Из данных таблицы вытекает, что независимо от химической природы функциональных групп у $C_2$ и $C_3$ атомов устойчивость препаратов структур (II), (III) и (IV)

по сравнению с целлюлозой (I) резко понижается. С точки зрения механизма распада ацетальной связи в кислой среде, по Бунтону [14], введение в α-положение более отрицательных заместителей, чем гидроксильные группы — карбоксильных и альдегид-

$CH_2OH$ … $\overset{+}{O}$—R —медленно→ … $C^+$ —быстро→ продукты распада

ных групп, должно было бы препятствовать сдвигу пары электронов между $O_4$ и $C_1$ и, следовательно, затруднять распад этих связей

—O—C(R)… $\overset{+}{C}$(R)(H)—$\overset{+}{O}$(H)—глюкоз.

где

R: COOH: CHO: $CH_2OH$

Исследование же целлюлоз, содержащих в цепи фрагменты типа (II), (III) и (IV), показало, что скорость их кислого гидролиза изменяется по ряду: (IV) > (III) > (II) > > (I).

Эти экспериментальные данные привели нас к выводу, что пирановый цикл в большей степени затрудняет распад ацетальных связей, чем введение в α-положение такого резко отрицательного заместителя, как карбоксильная группа. Нами предположено, что большая неустойчивость структур (II), (III) и (IV), по сравнению с целлюлозой (I), обусловлена не столько функциональными группами сколько размыканием пиранового цикла. Как видно из данных таблицы, диспиртцеллюлоза (IV) гидролизуется 1 *N* HCl на холоду, в то время как целлюлоза (I), как известно, гидролизуется лишь при повышенных температурах. Вскрытое нами влияние пиранового цикла подтверждается аналогичным поведением низкомолекулярных органических соединений. Например 1,1-диметоксиглюкоза гидролизуется разбавленными, подогретыми до 40° минеральными кислотами [15], в то время как метилглюкозид, имеющий пирановый цикл, гидролизуется лишь при кипячении. Модели производных метилглюкозида с разомкнутым пирановым циклом значительно менее устойчивы, чем метилглюкозид [16—18]. Можно предположить, что в соединениях с разомкнутым циклом будет способен протонизироваться ацетальный кислород $O_5$ (см. ниже схему). Тогда при расщеплении связи 1—5 образующийся неустойчивый полуацеталь (II) будет распадаться с переходом в раствор мономерных продуктов с альдегидными группами у $C_1$. В пользу такого предположения говорит тот факт, что в твердом остатке после гидролиза нами не обнаружено увеличения CHO групп. Этим фактом мы, используя и литературные данные [9, 19], интерпретируем предположительно механизм гидролиза, описывая его схемой:

гл—$O_4$—CH(R)—CH($CH_2OH$)—$\overset{+}{O}_5$(H)—CH(R)—$O_4$—гл

↓

гл—O—CH(R)—$\overset{+}{C}$H($CH_2OH$) + HOHC(R)—O—гл (II) ⟶ R—CHO + HO—гл

где R: COOH: CHO: $CH_2OH$

гл — глюкозный остаток

Влияние функциональных групп в разомкнутом пирановом цикле в общем виде согласуется с положениями вицинального эффекта, определяемого заместителями разной степени отрицательности. Соединения структуры (IV), как это видно из вышеприведенного ряда, имея менее отрицательную $CH_2OH$ группу, гидролизуются быстрее соединений типа (II) и (III).

Соединения типа (III) должны были бы быть более устойчивыми, чем соединения типа (II), так как последние имеют менее отрицательную альдегидную группу.

Экспериментально нами показано, что соединения структуры (III), наоборот, менее устойчивы. Такое явление может быть обусловлено понижением электроотрицательности карбоксильных групп вследствие того, что они находятся не в свободном состоянии, а в виде лактонов [20] (III, а), и диссоциация их в кислой среде резко подавляется. Из вскрытого нами значения влияния размыкания по С—С связям піранового цикла на свойства 1—4 и 1—5 ацетальных связей вытекает, что фрагменты (II), (III) и (IV) могут являться слабыми местами в цепи молекулы целлюлозы. Этот вывод об ослаблении ацетальной связи в кислой среде мы распространили и на открытый пирановый цикл за счет размыкания 1—5 связи, если он в молекуле целлюлозы существует [21]. Таким образом, вскрытое нами стабилизующее влияние пиранового цикла на ацетальную связь 1—4 окажет существенную помощь в поисках путей размыкания цикла по связям 1—5 с целью легкого гидролиза целлюлозы.

## ВЫВОДЫ

Вскрыто влияние пиранового цикла и его размыкания на химическое поведение ацетальной связи в кислой среде.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.XI.1959

Дополнения внесены
16.III.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 358.
2. A. Meller, Holzforschung **9**, 149 (1955).
3. З. А. Роговин, А. А. Конкин и Ю. А. Рымашевская, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 821.
4. З. А. Роговин и А. А. Конкин, Ж. прикл. химии 32, 852 (1959).
5. R. H. Marchessault, B. G. Ránby, Svensk Papperstidn. **62**, 230 (1959).
6. O. Theander. Svensk kem. tidskr. **71**, 1 (1959).
7. C. P. Nevell, G. F. Davidson, J. Text. Inst. **47**, T439 (1956).
8. E. Pacsu, Text. Res. J. **15**, 354 (1945).
9. N. E. Virkola, Paperija Puu **40**, 367 (1958).
10. A. Meller, Tappi **35**, 72 (1952).
11. G. J. Goldstein, J. Hamilton, R. Montgomerry, F. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6463 (1957).
12. G. F. Davidson, T. P. Nevell, J. Text. Inst. **46**, T407 (1955).
13. F. H. S. Head, J. Text. Inst. **46**, T400 (1955).
14. C. A. Bunton, T. A. Lewis, D. P. Llewellyn, C. A. Vernon. J. Chem. Soc. **1955**, 4419.
15. E. Fisher. Ber. **28**, 1145 (1895).
16. В. И. Иванов и З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 646.
17. I. E. Cadotte, G. G. S. Dutton, G. I. Goldstein, B. A. Lewis. J. Amer. Chem. Soc. **79**, 691 (1957).
18. F. Smith, J. W. Cleve, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3091 (1955).
19. N. E. Virkola, J. Hentola, H. Sichtola, Paperi ja puu **40**, 627 (1958).
20. J. M. Daniel, Tappi **42**, 534 (1959).
21. А. А. Стрепихеев, Докл. АН СССР **67**, 471 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 6

# *ПИСЬМА РЕДАКТОРУ*

## СИНТЕЗ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛАКТОНОВ

*Глубокоуважаемый редактор!*

С целью изучения путей синтеза макролидов нами разработан метод получения диацетиленовых макроциклических лактонов по схеме:

$$HC{\equiv}C(CH_2)_mCO_2CH(R)(CH_2)_n\,C{\equiv}CH \longrightarrow$$
(I)
$$\longrightarrow C{\equiv}C(CH_2)_mCO_2CH(R)(CH_2)_n\,C{\equiv}C$$
(II)

Циклизация ω, ω'-диацетиленовых эфиров (I) проводилась при высоком разбавлении (конечная концентрация 0,1%) в кипящем 5%-ном растворе ацетата меди в смеси эфира с пиридином (1 : 3) (сравни [1]). Полученные лактоны очищались хроматографированием на $Al_2O_3$ и перекристаллизацией из гексана. Этим путем из бутин-3-илового эфира ундецин-10-овой кислоты (I), ($m$=8, $n$=1, R=H), т. пл. 33, 8—34,2° (найдено: С 76,96; Н 9,66%) получен с выходом 80% лактон (II) ($m$=8, $n$=1, R=H), т. пл. 55,5—56° (найдено: С 77,62; Н 8,55%), превратившийся при каталитическом гидрировании в пентадеканолид. Циклизация эфира (I) ($m$=8, $n$=1, R=$CH_3$), т. кип. 104° (0,25 *мм*); $n_D^{20}$ 1,4585, $d_4^{20}$ 0,9219 (найдено: С 77, 23; Н 9,78%) привела с выходом 60% к лактону (II) ($m$=8, $n$=1, R=$CH_3$), т. пл. 30,4—31,4 (найдено: С 78,03; Н 9,10%). УФ-спектры обоих лактонов ($\lambda_{max}^{спирт}$ 226, 240, 254 *мμ*; ε 720, 715, 440) характерны для сопряженных диинов. Частота группы СО: ($\nu_{max}$ 1724 $см^{-1}$) в ИК-спектре лактона (II), ($m$=8, $n$=1, R=H смещена по сравнению с частотой группы СО соответствующего ациклического эфира и пентадеканолида ($\nu_{max}$ 1740 $см^{-1}$) (в вазелиновом масле).

*Л. Д. Бергельсон, Юл. Г. Молотковский и М. М. Шемякин*

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.III.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Eglinton, A. R. Galbraith, J. Chem. Soc. 1959, 889.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Нами проводятся исследования реакции полимеризации циклоолефинов (циклогексен, циклогексадиен-1,3; циклогексадиен-1,4; 1-метилциклогексадиен-1,4; 1,2-диметилциклогексадиен-1,4; 1,4-диметилциклогексадиен-1,4 и 1,5-диметилциклогексадиен-1,4), а также свойств и возможности применения синтезированных полимеров в различных областях.

Полимеризация названных углеводородов осуществлялась в различных растворителях, температурах, временах контакта и катализаторах, а также под влиянием β- и γ-излучений.

а) С металлоорганическими катализаторами и четыреххлористым титаном получены: 1) Полимер циклогексена с т. пл, 120—125°; найдено: С 85,61; Н 14,39%. Вычислено: С 85,7; Н 14,3%. 2) Полимер циклогексадиена-1,3 с т. пл. 175—185°. Найдено: С 89,93; Н 10,08%. Вычислено: С 90; Н 10%. 3) Полимер циклогексадиена-1,4 с т. пл. ~ 190°. Найдено: С 89,98; Н 10,10%. 4) Полимеры 1-метилциклогексадиена-1,4; 1,4-диметилциклогексадиена-1,4; 1,2-диметилциклогексадиена-1,4 и 1,5-диметилциклогексадиена-1,4 в зависимости от условий реакции содержат в цепи от двух и более мономерных единиц.

б) При помощи фтористого бора получены: 1) Полимеры циклогексадиена-1,3 с т. пл. 100—220° мол. вес 200—10 000. Найдено: С 89,57; Н 10,57%. 2) Полимер циклогексадиена-1,4 с т. пл. ~ 200°. Найдено: С 89,91; Н 10,07%. 3) Полимер 1-метилциклогексадиена-1,4; с т. пл. 150—157°, мол. вес. 820. Найдено: С 89,26; Н 10,74% Вычислено: С 89,36; Н 10,64%. 4) Полимеры 1,2-диметилциклогексадиена-1,4; 1,4-диметилциклогексадиена-1,4 и 1,5-диметилциклогексадиена-1,4 имеют от двух и более мономерных звеньев в цепи.

в) При полимеризации указанных углеводородов под влиянием β- и γ-излучений образуются полимеры различного строения, содержащие в цепи от двух и более звеньев. Исследования продолжаются.

*А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин, М. В. Курашев,*
*Л. С. Полак* и *Л. С. Тверская*

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
18.III.1960

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



### ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ



ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

## CONTENTS

### INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY



### PHYSICAL CHEMISTRY



### ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS



LETTERS TO THE EDITOR

## ПОПРАВКА

На стр. 1118 29 строку снизу следует читать так: ных видно преимущество ведения реакции при времени контакта 2,5 сек.

Цена 15 руб.

# *ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА*

## *на журналы Издательства Академии наук СССР на второе полугодие 1960 г.*

| Наименование журналов | Количество номеров за 6 мес. | Цена за 6 мес. |
|---|---|---|
| Автоматика и телемеханика | 6 | 67—50 |
| Акустический журнал | 2 | 24—00 |
| Астрономический журнал | 3 | 49—50 |
| Биофизика | 3 | 36—00 |
| Биохимия | 3 | 54—00 |
| Ботанический журнал | 6 | 90—00 |
| Вестник Академии наук СССР | 6 | 48—00 |
| Вестник древней истории | 2 | 48—00 |
| Вопросы языкознания | 3 | 36—00 |
| Высокомолекулярные соединения | 6 | 75—00 |
| Геология рудных месторождений | 3 | 36—00 |
| Геохимия | 4 | 36—00 |
| Доклады Академии наук СССР | 18 | 259—20 |
| Доклады Академии наук СССР (с 6-ю лапками коленкоровыми с тиснением) | 18 | 271—20 |
| Журнал аналитической химии | 3 | 36—00 |
| Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова | 3 | 45—00 |
| Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии | 3 | 22—50 |
| Журнал неорганической химии | 6 | 135—00 |
| Журнал общей биологии | 3 | 22—50 |
| Журнал общей химии | 6 | 165—00 |
| Журнал прикладной химии | 6 | 112—50 |
| Журнал технической физики | 6 | 63—00 |
| Журнал физической химии | 6 | 135—00 |
| Журнал экспериментальной и теоретической физики | 6 | 144—00 |
| Записки Всесоюзного минералогического общества | 3 | 36—00 |
| Зоологический журнал | 6 | 90—00 |
| Известия Академии наук СССР | | |
| серия биологическая | 3 | 45—00 |
| серия географическая | 3 | 45—00 |
| серия геологическая | 6 | 72—00 |
| серия геофизическая | 6 | 90—00 |
| серия математическая | 3 | 45—00 |
| серия физическая | 6 | 72—00 |
| Известия Академии наук СССР. Отделение литературы и языка. | 3 | 27—00 |
| Известия Академии наук СССР. Отделение технических наук: | | |
| металлургия и топливо | 3 | 37—50 |
| механика и машиностроение | 3 | 37—50 |
| энергетика и автоматика | 3 | 37—50 |
| Известия Академии наук СССР Отделение химических наук | 6 | 90—00 |
| Известия Всесоюзного географического общества | 3 | 27—00 |
| Известия Карельского и Кольского филиалов Академии наук СССР | 2 | 14—00 |
| Исторический архив | 3 | 45—00 |
| Исторический архив (в перепл.) | 3 | 49—50 |
| История СССР | 3 | 36—00 |
| Коллоидный журнал | 3 | 36—00 |
| Кристаллография | 3 | 45—00 |
| Математический сборник | 6 | 72—00 |
| Микробиология | 3 | 45—00 |
| Новая и новейшая история | 3 | 30—00 |
| Оптика и спектроскопия | 6 | 81—00 |
| Палеонтологический журнал | 2 | 30—00 |
| Почвоведение | 6 | 72—00 |
| Приборы и техника эксперимента | 3 | 45—00 |
| Прикладная математика и механика | 3 | 58—50 |
| Природа | 6 | 42—00 |
| Проблемы востоковедения | 3 | 48—00 |
| Радиотехника и электроника | 6 | 82—50 |
| Радиохимия | 3 | 36—00 |
| Русская литература | 2 | 20—00 |
| Советская археология | 2 | 50—00 |
| Советская этнография | 3 | 54—00 |
| Советское государство и право | 6 | 72—00 |
| Теория вероятности и ее применения | 2 | 22—50 |
| Успехи современной биологии | 3 | 24—00 |
| Успехи химии | 6 | 48—00 |
| Физика твердого тела | 6 | 150—00 |
| Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова | 6 | 72—00 |
| Физиология растений | 3 | 36—00 |
| Цитология | 3 | 36—00 |
| Энтомологическое обозрение | 2 | 45—00 |
| **Журналы Сибирского отделения Академии наук СССР** | | |
| Геология и геофизика | 6 | 42—00 |
| Журнал прикладной механики и технической физики | 2 | 30—00 |
| Журнал структурной химии | 2 | 30—00 |
| Известия Сибирского отделения Академии наук СССР | 6 | 42—00 |
| Кинетика и катализ | 2 | 30—00 |
| Сибирский математический журнал | 2 | 30—00 |

*Подписка принимается в пунктах подписки «Союзпечати», почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на предприятиях и в учреждениях, а так же отделениями и магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига», по адресу: Москва, Центр, Б. Черкасский пер., 2/10*

*«Академкнига»*